UNIVERSITÉ DE NANCY I

ÉTUDE DE LA FORMATION DES MARTENSITES ET DE LA PHASE OMÉGA, DANS CERTAINS ALLIAGES DU TITANE ET DU ZIRCONIUM

THÈSE

présentée devant l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de
Docteur ès Sciences Physiques

par

Jean-Paul MORNIROLI
Licencié ès Sciences Physiques
Assistant à l'Université de Nancy I

soutenue le 7 Juin 1974, devant la Commission d'Examen

JURY :

Monsieur le Professeur R. FAIVRE . . . . . *Président*

Messieurs les Professeurs D. DE FONTAINE, M. GANTOIS, P. GOBIN, C. JANOT . . . . *Examinateurs*

1974

N° d'enregistrement du Centre de Documentation du C.N.R.S. : AO 9938

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547402_0038

UNIVERSITÉ DE NANCY I

ÉTUDE DE LA FORMATION DES MARTENSITES ET DE LA PHASE OMÉGA, DANS CERTAINS ALLIAGES DU TITANE ET DU ZIRCONIUM

THÈSE

présentée devant l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de
Docteur ès Sciences Physiques

par

Jean-Paul MORNIROLI

Licencié ès Sciences Physiques
Assistant à l'Université de Nancy I

soutenue le 7 Juin 1974, devant la Commission d'Examen

JURY :

Monsieur le Professeur R. FAIVRE . . . . . *Président*

Messieurs les Professeurs D. DE FONTAINE, M. GANTOIS, P. GOBIN, C. JANOT . . . . *Examinateurs*

1974

N° d'enregistrement du Centre de Documentation du C.N.R.S. : AO 9938

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

Témoignage affectueux

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur René FAIVRE

Directeur du Laboratoire de Métallurgie

Hommage respectueux

A MONSIEUR MICHEL GANTOIS

Maître de Conférences, Directeur du

Laboratoire de Génie Métallurgique

Hommage reconnaissant

Avant - Propos

-oOo-

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Métallurgie associé au C.N.R.S. sous le n° 159, à l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy.

Nous exprimons notre respectueuse reconnaissance à notre Maître, Monsieur le Professeur René FAIVRE, pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son Laboratoire, la formation qu'il nous a inculquée et la bienveillante attention qu'il n'a cessé de nous accorder. Nous sommes particulièrement sensible à l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider notre Jury de thèse.

Nous remercions tout particulièrement Monsieur Michel GANTOIS, Maître de Conférences, Directeur du Laboratoire de Génie Métallurgique de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines, qui a dirigé notre travail de recherche et nous a fait bénéficier de son expérience et de sa compétence.

Nous remercions Monsieur le Professeur CHAUDRON, Membre de l'Institut, qui a accepté de présenter à l'Académie des Sciences une note qui expose une partie de ce travail.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur DE FONTAINE, Professeur à l'Université de Californie, qui a bien voulu faire le déplacement jusqu'à Nancy et à Messieurs GOBIN, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de LYON, et JANOT, Professeur à l'Université de Nancy I, qui ont accepté avec une grande amabilité d'examiner notre travail et de participer à notre Commission d'examen.

Nous tenons à remercier aussi tous nos camarades du Laboratoire, chercheurs et techniciens, pour l'amical soutien qu'ils nous ont toujours apporté et l'amitié dont ils nous ont entouré. Nous n'oublions pas dans nos remerciements Monsieur HENNINGER qui s'est chargé de la réalisation technique de nos appareils, ainsi que Mesdames Elisabeth SCHMITT et Monique SPIESS et Messieurs Denis VINEL et Bernard COLLERET pour leur participation à la mise en forme et à la présentation de ce mémoire.

0 0

0

Table des Matières

-oOo-

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : *METHODES D'ELABORATION ET D'ETUDE* 3

I.1 - Alliages étudiés 3

I.2 - Méthodes d'élaboration 5

I.3 - Méthodes d'étude 7

CHAPITRE II : *CONDITIONS D'OBTENTION DES PHASES OMEGA ATHERMIQUE ET OMEGA ISOTHERMIQUE* 9

II.1 - La phase oméga athermique et les structures obtenues par refroidissement de la phase β 9

II.1.1 - Les martensites alpha prime et alpha seconde 10

- Relations d'orientation martensites-phase β 21

II.1.2 - La phase oméga athermique 32

II.2 - La phase oméga isothermique 36

CHAPITRE III : *STRUCTURE ET CRISTALLOGRAPHIE DES PHASES OMEGA* 42

III.1 - Maille hexagonale proposée par SILCOCK 42

III.2 - Maille rhomboédrique proposée par BAGARIATSKIY 47

III.3 - Maille cubique proposée par AUSTIN et DOIG 49

III.4 - Vérification expérimentale de la structure de la phase oméga 52

III.5 - Ordre à grande distance dans la phase oméga 65

III.6 - Ordre à courte distance - Diffusion des rayons X - Spectrométrie Mossbaüer 73

CHAPITRE IV : *LES TRANSFORMATIONS BETA → OMEGA ATHERMIQUE ET BETA → OMEGA ISOTHERMIQUE* 78

IV.1 - La phase oméga athermique 78

IV.1.1 - Les lignes de diffusion 78

IV.1.1.1 - Formes des lignes de diffusion 82

IV.1.1.2 - Origine des lignes de diffusion 87

IV.1.2 - Mécanisme de transformation β → ω athermique 114

IV.2 - La phase oméga isothermique 120

CONCLUSIONS GENERALES 128

O O

O

Introduction

-oOo-

En 1954, FROST (1) met en évidence dans un alliage titane-chrome, trempé et vieilli à 375°C, une nouvelle phase qu'il appelle oméga. Cette phase a été observée par la suite dans de nombreux autres alliages à base de titane, de zirconium ou d'hafnium, dans lesquels l'élément d'alliage qui est un métal de transition des colonnes V_A, VI_A, VII_A et VIII_A de la classification périodique a pour effet de stabiliser la phase β de haute température et de permettre, par refroidissement rapide, son maintien à la température ambiante.

Elle a également été remarquée dans le titane et le zirconium purs soumis à certaines conditions de températures et de très fortes pressions (2) ainsi que dans un alliage cuivre-étain (3).

Les propriétés physiques et mécaniques de l'alliage sont modifiées par son apparition ; elle provoque une augmentation très sensible de dureté, une diminution de ductilité et une amélioration des propriétés supraconductrices de certains alliages de titane et de zirconium, pour lesquels les densités de transport critique de courant dans un champ magnétique externe sont fortement accrues.

Elle est obtenue, fait curieux, à partir de deux processus thermiques totalement différents qui sont :

- le refroidissement rapide de la phase β, on parle dans ce cas de phase oméga athermique,

- le traitement de vieillissement dans le domaine de température 300 à 500°C de la phase β retenue. La phase est alors appelée oméga isothermique, oméga de revenu ou encore oméga vieillie.

Elle donne, à l'examen par diffraction des rayons X et des électrons, des diagrammes très complexes qui comportent un très grand nombre de réflexions sélectives, souvent accompagnées de lignes de diffusion d'intensité et d'étendue fort importantes.

Les caractéristiques assez particulières de la phase oméga ont incité de nombreux chercheurs à entreprendre son étude détaillée. Ils ont proposé, pour décrire sa structure cristallographique, différents types de mailles de symétrie hexagonale, rhomboédrique ou même cubique, dans lesquelles les atomes des deux métaux constitutifs de l'alliage sont répartis de façon aléatoire. La structure est donc supposée entièrement désordonnée. Pour expliquer la présence anormale, sur certains clichés de diffraction, de réflexions dont le facteur d'intensité est nul si la maille est désordonnée, MICHEL et GANTOIS (4) ont émis l'hypothèse d'une structure ordonnée lacunaire. L'hypothèse a, par la suite, été reprise par SASS (5). Il a proposé des arguments favorables mais n'a jamais pu fournir de confirmations expérimentales absolument certaines.

Ce doute nous a conduit à réaliser une étude de la phase oméga, à vérifier ce point particulier à l'aide de techniques expérimentales sensibles à l'ordre dans les cristaux, à tenter d'élucider les mécanismes de transformations $\beta \rightarrow \omega$ dont les connaissances présentent un grand intérêt.

En particulier, la transformation $\beta \rightarrow \omega$ athermique est différente de toutes celles que l'on connaît. Les principales théories élaborées pour interpréter ces mécanismes ont été examinées et spécialement celles de DE FONTAINE (6) qui sont les plus avancées actuellement.

- oOo -

CHAPITRE I

MÉTHODES D'ELABORATION ET D'ETUDE

-oOo-

I.1 - ALLIAGES ETUDIES

Nous avons examiné :

- Les alliages titane-niobium et titane-molybdène qui sont formés de métaux dont les facteurs de diffusion atomique pour les électrons et les rayons X sont suffisamment différents pour donner, s'il y a lieu, des réflexions de surstructure observables expérimentalement,

- Les alliages titane-fer, parce qu'ils se prêtent bien à une étude par spectrométrie Mössbauer,

- Les alliages titane-vanadium et zirconium-niobium.

Ces alliages sont représentatifs de chacun des trois types de diagrammes d'équilibre que l'on rencontre avec les alliages dans lesquels la phase oméga apparaît.

Ce sont :

- Les diagrammes à "*phase β stabilisée*" schématisés *figure 1* et qui sont obtenus avec les alliages titane-niobium, titane-molybdène, titane-tantale, titane-vanadium.

- Les diagrammes qui comportent un composé intermétallique I et qui sont observés avec les alliages titane-chrome, titane-fer, zirconium-molybdène, ... *(figure 2)*. Dans cette seconde catégorie, on trouve un grand nombre de diagrammes différents qui comprennent des transformations eutectoïdes,

péritectoïdes etc... mais tous sont caractérisés par la présence d'un composé intermétallique I.

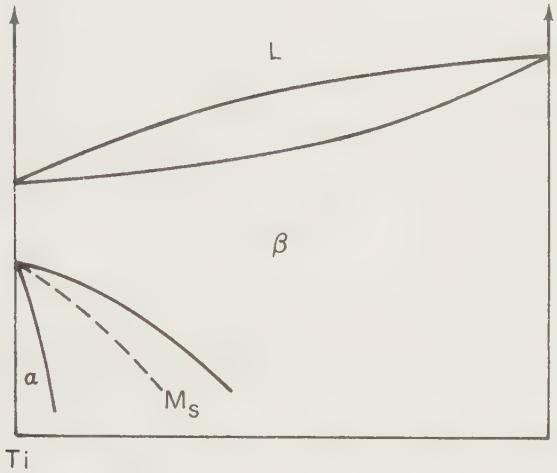


Figure 1 : *Diagramme d'équilibre à "phase β stabilisée"*

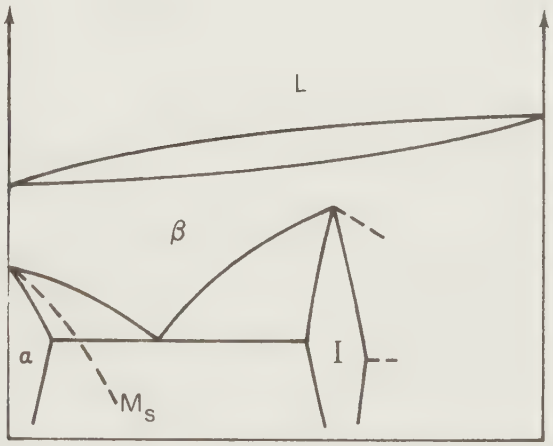


Figure 2 : *Diagramme de phases comportant un composé intermétallique I.*

- Les diagrammes de type monotectoïde observés dans les alliages zirconium-niobium et zirconium-tantale *(figure 3)*.

Pour ces trois types de diagrammes d'équilibre, on peut, par trempe ou refroidissement rapide, conserver la phase β de haute température. La transformation d'équilibre $\beta \rightarrow \alpha+\beta$ ou $\beta \rightarrow \alpha+I$ est supprimée et la phase β est retenue dans un état métastable à température ambiante. La composition

de l'alliage doit être suffisante pour que les transformations martensitiques caractérisées par leur température de début de transformation M_s (voir *figures 1, 2 et 3*) ne se produisent pas.

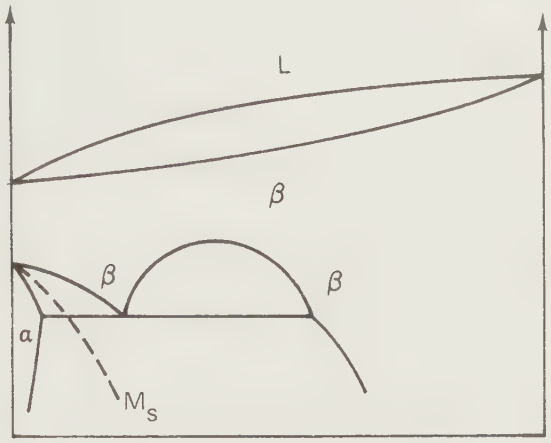


Figure 3 : *Diagramme de phases de type monotectoïde.*

I.2 - METHODES D'ELABORATION

La majeure partie des alliages a été élaborée à partir de métaux de pureté supérieure à 99,9 % dans un four à induction haute fréquence, sous atmosphère d'hélium purifié. Dans le cas des alliages titane-niobium, il est généralement difficile d'obtenir des lingots homogènes en raison de différences appréciables de densité et de température de fusion qui existent entre les deux métaux purs. Cette difficulté est sans importance si on prend soin de n'élaborer que des lingots de poids modéré et si on réalise la fusion de façon suivante : on fond tout d'abord le niobium pur et l'on ajoute petit à petit dans le liquide le titane solide. Les lingotins obtenus de cette façon sont généralement bien homogènes et les pertes de poids après fusion sont négligeables.

Les alliages titane-fer[57] ont été élaborés sous vide dans un four à bombardement électronique. Cette technique nous a permis d'obtenir des

lingotins de très faible poids (inférieur à 1 gramme) et d'économiser au maximum l'isotope 57 du fer dont le prix est très élevé.

Nous avons vérifié, par analyse par chromatographie en phase gazeuse, que la teneur en gaz dissous dans nos alliages est très peu importante. Nous donnons, dans le tableau suivant, les résultats d'analyse de trois alliages différents :

Tableau I

Alliage	*p.p.m.* H_2	*p.p.m.* N_2	*p.p.m.* O_2
Ti 30 % Nb	6 ± 2	10 ± 2	230 ± 20
Ti 35 % Nb	10 ± 2	25 ± 4	190 ± 10
Ti 50 % Nb	5 ± 1	20 ± 4	300 ± 10

Ces teneurs sont suffisamment faibles pour ne pas influencer les transformations.

Traitements thermiques

Après un traitement d'homogénéisation réalisé à température supérieure à 1000°C et sous vide meilleur que 2.10^{-5} torrs, nous prélevons dans les lingots deux types d'échantillons :

- des petites plaquettes d'environ 0,5 mm d'épaisseur destinées à des études par rayons X,

- des petites feuilles de 0,1 mm d'épaisseur, obtenues par laminage, et qui sont destinées aux examens par microscopie et microdiffraction électroniques.

Les échantillons sont ensuite soumis aux traitements thermiques suivants : maintien de deux heures à 900°C dans un four sous vide poussé, suivi :

- soit d'une trempe brutale de l'échantillon dans de l'eau, à l'aide d'un dispositif qui évite tout contact avec une atmosphère quelconque,

- soit d'un refroidissement dit "rapide" ; l'échantillon est retiré vivement de la zone chaude du four,

- soit d'un refroidissement "lent" ; l'échantillon est retiré lentement de la zone chaude.

La durée du maintien isotherme à 900°C a été limitée à 2 heures car nous avons remarqué que, dans ces conditions de température et de pression, l'oxyde volatil TiO se forme. Il en résulte un appauvrissement en titane des zones superficielles de l'échantillon. Nous avons vérifié que cette durée est néanmoins suffisante pour obtenir une homogénéisation complète de l'échantillon en phase unique β.

Les traitements thermiques de vieillissement ont lieu dans le domaine de température 300 à 500°C et sont réalisés dans un four sous vide secondaire. Pour les traitements thermiques courts, nous avons préféré plonger les échantillons dans des bains de plomb fondu maintenus à température adéquate. De cette façon, les durées de mise en température sont très brèves. Nous n'avons remarqué ni oxydation, ni réaction des alliages avec le plomb liquide.

I.3 - METHODES D'ETUDE

Nous avons principalement utilisé la microscopie optique, la diffusion et la diffraction des rayons X, la microscopie et la microdiffraction électroniques, la spectrométrie Mössbauer.

L'attaque micrographique des échantillons a été faite à l'aide d'un réactif constitué de 10 cc HF, 40 cc HNO_3, 50 cc H_2O.

Les lames minces utilisées en microscopie électronique ont été obtenues par polissage mécanique jusqu'à une épaisseur d'environ 20 μ, suivi d'un ultra amincissement électrolytique dans un électrolyte (7) constitué de :

30 cc d'acide perchlorique,
295 cc de méthanol,
175 cc de n butanol.

L'amincissement se fait sous une tension de 15 volts. L'électrolyte refroidi à -20°C est constamment projeté sur l'échantillon au cours du polissage. Cette technique que nous avons mis au point donne d'excellents résultats pour un grand nombre d'alliages à base de titane et de zirconium.

CHAPITRE II

CONDITIONS D'OBTENTION DES PHASES OMÉGA ATHERMIQUE ET OMEGA ISOTHERMIQUE (8)

- oOo -

II.1 - LA PHASE OMEGA ATHERMIQUE ET LES STRUCTURES OBTENUES PAR REFROIDISSEMENT DE LA PHASE β

La phase oméga athermique se forme par refroidissement de la phase β de haute température. Pour la mettre en évidence, nous avons soumis de nombreux échantillons, de nature et de composition différentes, à une homogénéisation à haute température en domaine monophasé β, suivie de l'un des trois types de refroidissement décrits dans le chapitre précédent.

Nous avons étudié tout particulièrement les alliages titane-niobium, titane-molybdène et titane-fer. Le nombre d'expériences a été beaucoup plus limité en ce qui concerne les alliages titane-vanadium et zirconium-niobium.

Selon les vitesses de refroidissement et la composition des échantillons, nous avons obtenu plusieurs phases différentes. Ce sont :

- les deux martensites α' et α",
- les phases oméga athermique et oméga isothermique,
- la phase β.

Examinons en détail chacune de ces structures ainsi que les conditions précises dans lesquelles elles ont été obtenues.

II.1.1 - LES MARTENSITES ALPHA PRIME ET ALPHA SECONDE (9)

La martensite α' apparaît, en compagnie de phase β résiduelle, dans les alliages titane-niobium de composition inférieure à 20 % en poids. Elle est observée quelle que soit la vitesse de refroidissement depuis le domaine β, ce qui montre que la cinétique de la transformation d'équilibre β → β+α est très lente. Lorsque l'alliage contient plus de 20 % (*) de niobium, on obtient la martensite α".

Dans les alliages titane-molybdène, on observe, pour les très faibles teneurs en molybdène, la martensite α' puis, pour les alliages qui contiennent jusqu'à 13 % Mo en poids, la martensite α". Les conditions de refroidissement sont beaucoup plus sévères : il faut en effet une trempe énergique pour former ces martensites. Des refroidissements moins rapides donnent un mélange de phase β et de phase oméga. La nature et l'origine de cette dernière phase seront interprétées par la suite.

La martensite α' se présente généralement sous forme d'aiguilles plus ou moins fines et enchevêtrées. Il s'agit de l'aspect typique d'une structure de trempe *(figure 4)*.

L'aspect en microscopie électronique est peu différent *(figure 5)*. Nous avons parfois obtenu une martensite α' sous forme de lentilles *(figure 6)*.

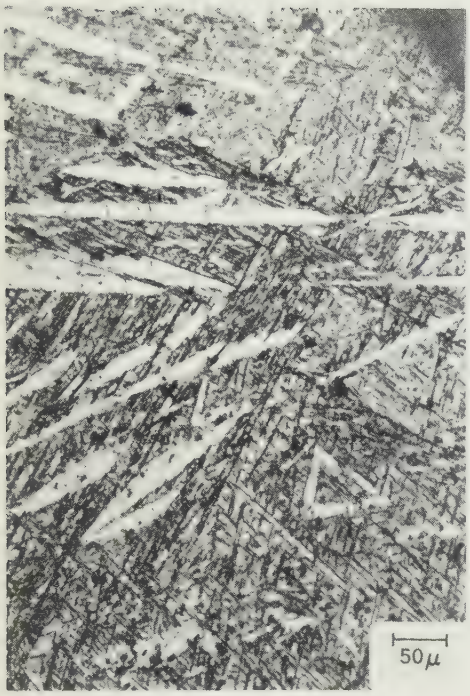
Les *figures 7, 8 et 9* sont des micrographies électroniques de martensite α". La *figure 9* a été réalisée à l'aide de la technique du fond noir de Bragg ; elle met mieux en évidence les aiguilles de martensite α".

Les diagrammes de diffraction des électrons *(figures 10, 11, 12)* et des rayons X *(figures 13 et 14)*, caractéristiques de ces phases, ont permis d'analyser leur structure cristallographique.

Ainsi, ceux de la martensite α' s'interprètent parfaitement si l'on décrit sa structure à l'aide d'une maille hexagonale compacte *(figure 15)* identique à celle de la solution solide α des systèmes Ti-Nb ou Ti-Mo.

(*) : Toutes les compositions seront dorénavant données en pourcentage pondéral, sauf spécification contraire.

MARTENSITE α' - ASPECTS MICROGRAPHIQUES



gure 4 : *Micrographie optique d'un alliage titane-niobium contenant 5 % de niobium, trempé dans l'eau après un maintien de 2 heures à 900°C. Présence d'aiguilles de martensite α'.*

Figure 5 : *Micrographie électronique. Alliage et traitements thermiques identiques à ceux de la figure 4.*

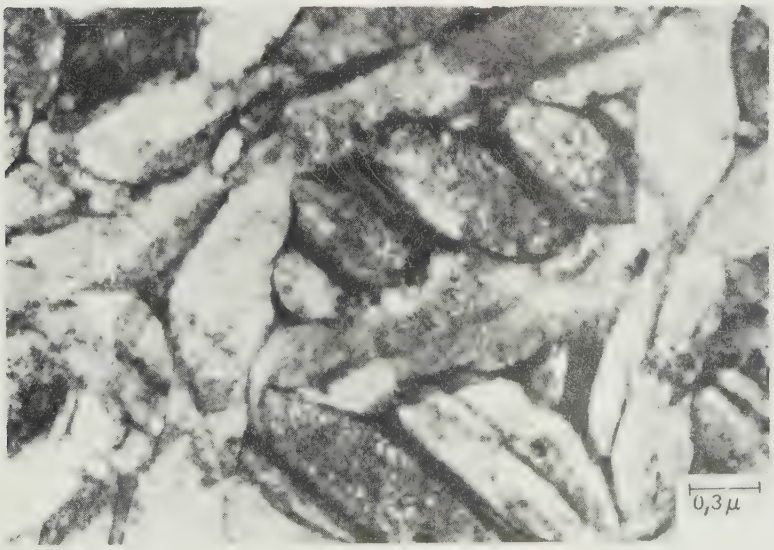


Figure 6 : *Micrographie électronique d'un alliage titane-niobium contenant 15 % de niobium, trempé dans l'eau depuis 900°C. Martensite α' lenticulaire.*

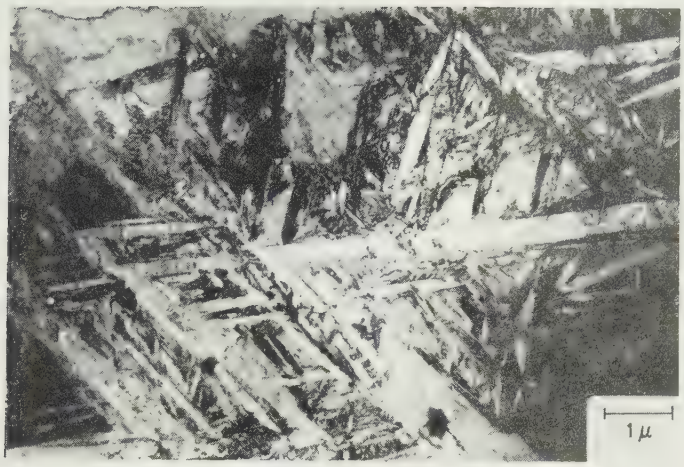
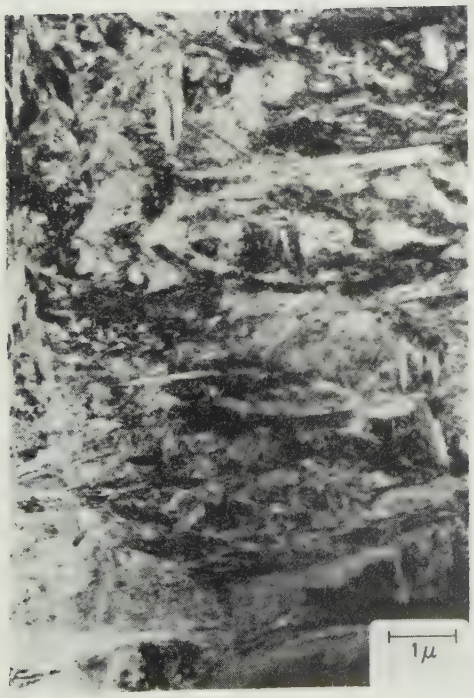


Figure 7 : *Micrographie électronique d'un alliage contenant 10 % de molybdène, trempé dans l'eau depuis 900°C. Aiguilles de martensite α".*

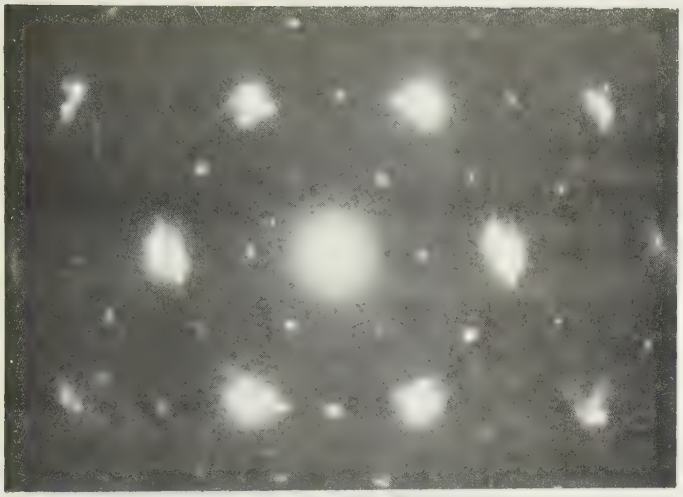


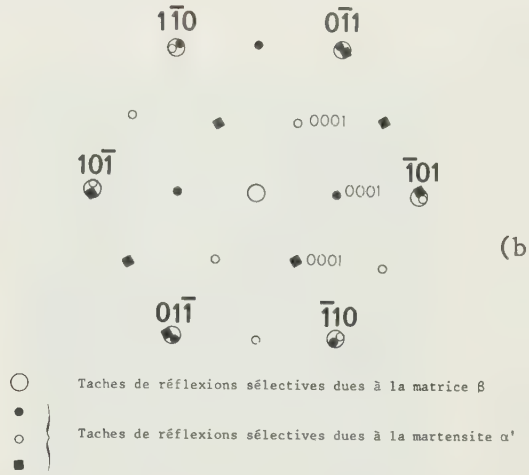
gure 8 : *Micrographie électronique d'un alliage titane-niobium contenant 24 % de niobium, trempé dans l'eau depuis 900°C. Aiguilles de martensite α"*

Figure 9 : *Micrographie électronique en fond noir de Bragg. Alliage identique à celui de la figure précédente.*

MARTENSITES α′ ET α″ - CLICHÉS DE DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE

(a)



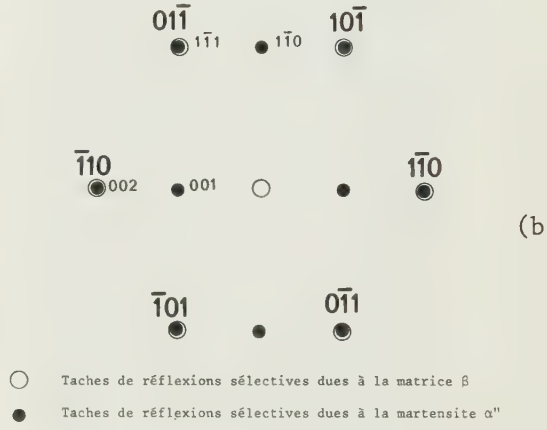


(b)

gures
a et b

a) CLiché de microdiffraction électronique d'un alliage Ti 15 % Nb, trempé dans l'eau depuis 900°C. Superposition d'une zone de Laüe $[111]_\beta$ et de trois zones de Laüe $[1\bar{2}10]_{\alpha'}$.
b) Interprétation du cliché expérimental.

(a)

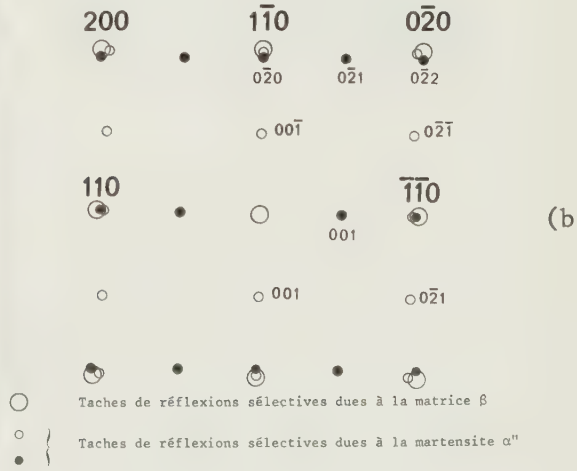


(b)

gures
a et b

a) Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage Ti 20 % Nb, trempé dans l'eau depuis 900°C. Superposition d'une zone de Laüe $[111]_\beta$ et d'une zone de Laüe $[110]_{\alpha''}$.
b) Interprétation du cliché expérimental.

(a)



(b)

gures
a et b

a) Cliché de microdiffraction électronique. Alliage identique à celui de la figure précédente. Superposition d'une zone de Laüe $[001]_\beta$ et de deux zones de Laüe $[100]_{\alpha''}$.
b) Interprétation du cliché expérimental.

MARTENSITES α' ET α" - CLICHÉS DE DIFFRACTION DES RAYONS X

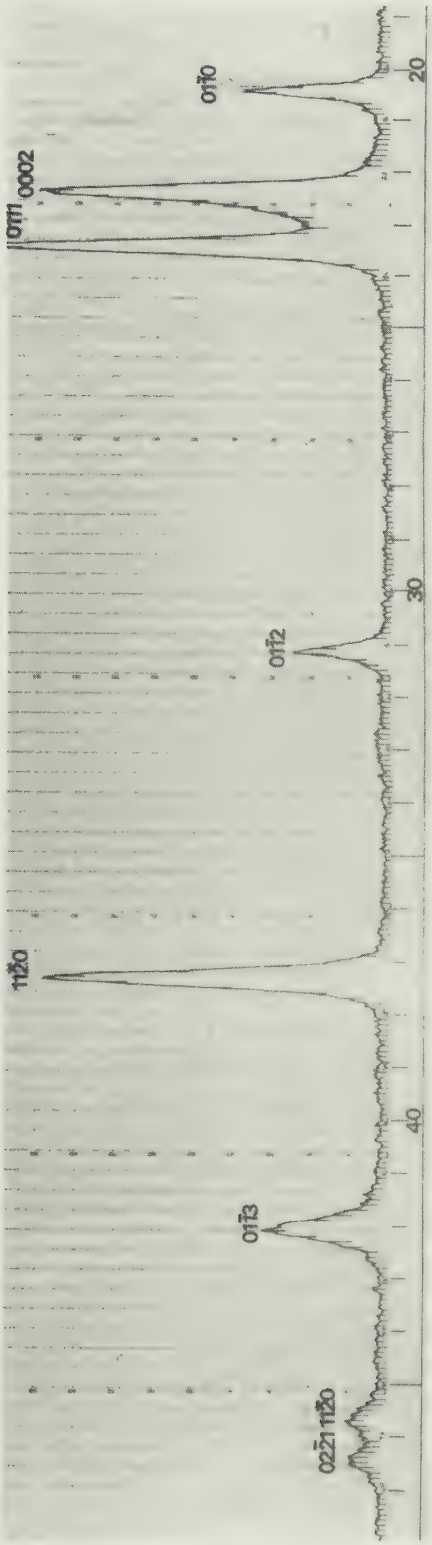


Figure 13 : *Cliché de diffraction des rayons X d'un alliage Ti-15 %Nb trempé dans l'eau depuis 900°C. Martensite α'.*

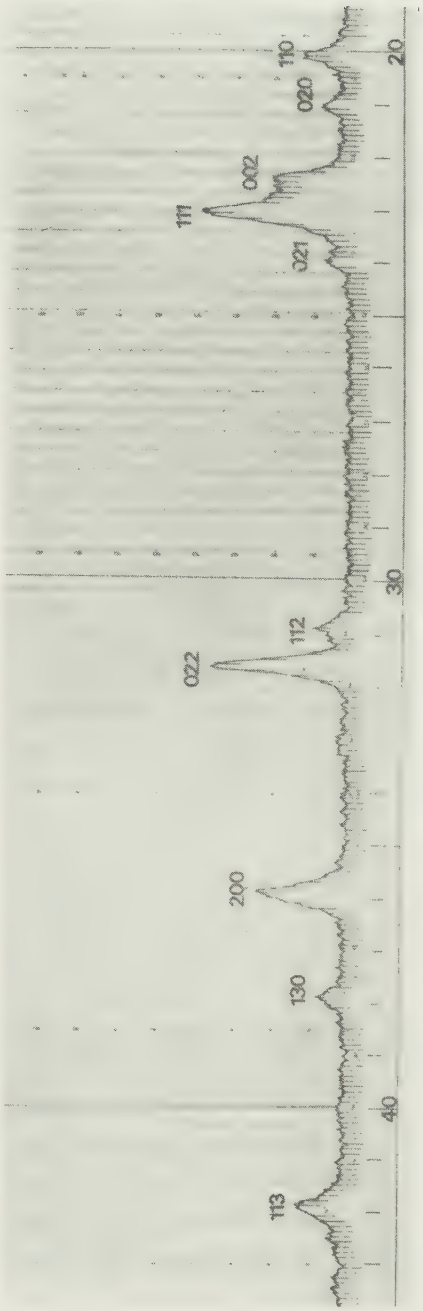


Figure 14 : *Cliché de diffraction d'un alliage Ti-24% Nb trempé depuis 900°C. Présence de martensite α".*

α est la phase stable du diagramme d'équilibre, elle s'obtient à partir de β par une transformation faisant intervenir la germination et la diffusion. La martensite α' dérive de β par une transformation par cisaillement et a la même composition que la phase β dont elle est issue. Son groupe spatial est $P\frac{6_3}{m}mc$ et ses atomes sont placés en positions particulières 0 0 0 et 1/3 2/3 1/2.

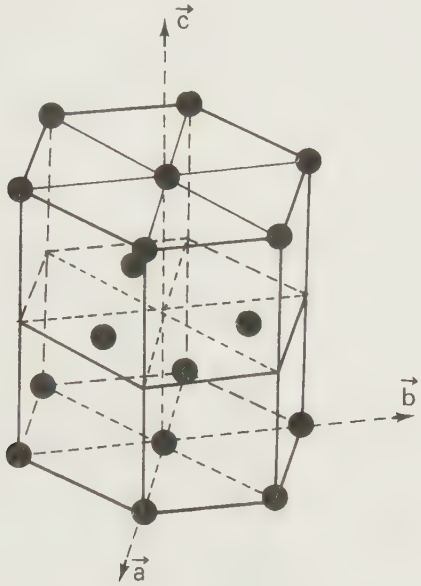


Figure 15 : *Maille hexagonale compacte de la martensite α'*

Nous supposons que les atomes de titane et de niobium (ou titane et molybdène etc ...) sont répartis de façon aléatoire sur ces positions, car il n'y a aucune évidence d'un ordre à grande distance dans la phase mère β. La martensite α' qui en découle n'est donc pas ordonnée.

Les paramètres réticulaires déterminés à partir de mesures par diffraction des rayons X valent :

$$a = 2{,}95\ \text{Å} \pm 0{,}01\ \text{Å}$$
$$c = 4{,}69\ \text{Å} \pm 0{,}01\ \text{Å}$$

Nous n'avons pas remarqué de variations sensibles de ces paramètres avec les teneurs en élément d'alliage.

Lorsque l'on examine les clichés de diffraction des rayons X de la martensite α", on s'aperçoit qu'ils ne diffèrent de ceux de la martensite α' que par le dédoublement de certaines raies de réflexion sélective, ce qui indique un abaissement de symétrie. L'indexation est possible si on choisit une maille orthorhombique dont les paramètres a, b et c correspondent sensiblement aux paramètres de la martensite α', décrite non plus à l'aide d'un contour de haute symétrie, c'est-à-dire du contour hexagonal de la *figure 15*, mais à l'aide du contour orthorhombique d'axes $\vec{a}_o$, $\vec{b}_o$ et $\vec{c}_o$ présenté *figure 16*.

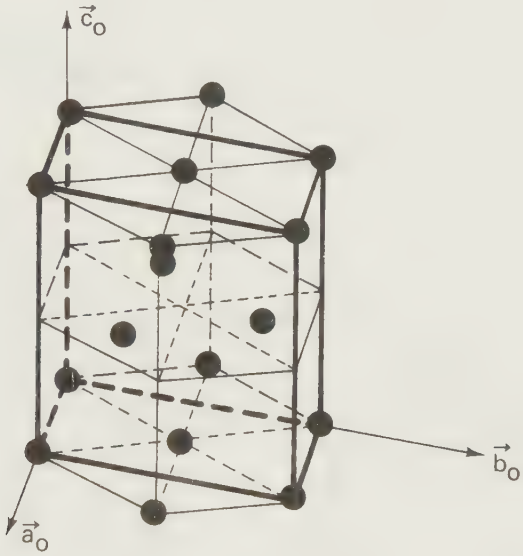


Figure 16 : *Maille orthorhombique de la martensite α'*

Dans cette maille orthorhombique, les atomes occupent les positions :

0	0	0
1/2	1/2	0
1/3	0	1/2
1/2 + 1/3	1/2	1/2

Il est préférable de prendre l'origine au centre d'inversion I de la maille, ce qui conduit aux coordonnées :

[0 0 0 ; 1/2 1/2 0] et ± 0 1/6 1/4

Le groupe spatial correspondant est C m c m . Dans ce groupe, les atomes sont en positions particulières :

$$4\ c\ m\ m \quad \pm \quad 0\ y\ 1/4 \qquad \text{avec} \qquad y = \frac{1}{6} = 0{,}166$$

Le mode de Bravais C entraîne des extinctions spécifiques des intensités diffractées sur les plans (hkℓ) dont la somme h + k est impaire.

Le plan de glissement c impose une condition d'extinction sur les plans (hoℓ) d'indice ℓ impair.

La valeur particulière du paramètre de position atomique y entraîne une extinction supplémentaire, car le facteur de structure de la maille orthorhombique :

$$F_{hk\ell} = [1 + \cos \pi (h + k)]\ 2\ f \cos 2\pi \left(\frac{k}{6} + \frac{\ell}{4}\right)$$

s'annule pour les plans de type (h31).

Dans le cas de la martensite α', le rapport b_o/a_o est constant et vaut $\frac{a}{a\sqrt{3}} = 0{,}577$. Il en résulte que des plans d'indices différents peuvent correspondre à une même distance interréticulaire ; il en est ainsi pour :

$$\left\{\begin{matrix}110\\020\end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix}111\\021\end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix}112\\022\end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix}200\\130\end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix}113\\023\end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix}220\\040\end{matrix}\right.$$

Par contre, les réflexions sélectives sur ces plans particuliers ne sont plus confondues sur les clichés de diffraction des rayons X de la martensite α". Les raies apparaissent séparées : le rapport b/a s'écarte donc de la valeur idéale 0,577 et varie avec la composition, comme l'atteste le schéma suivant *(figure 17)* sur lequel nous avons porté la valeur des paramètres a, b et c de la maille orthorhombique de la martensite α" en fonction de la teneur en niobium. Les paramètres a et b varient de façon très sensible alors que c reste pratiquement constant. Le rapport b/a croît : il est de 0,61 pour un alliage qui contient 24 % de niobium et il atteint 0,64 pour une teneur de 43 %. Plus l'alliage est chargé en niobium, plus on s'éloigne de la symétrie idéale de la martensite α'. La maille cristalline de la mar-

tensite α" est une pseudosymétrie de la maille de martensite α'.

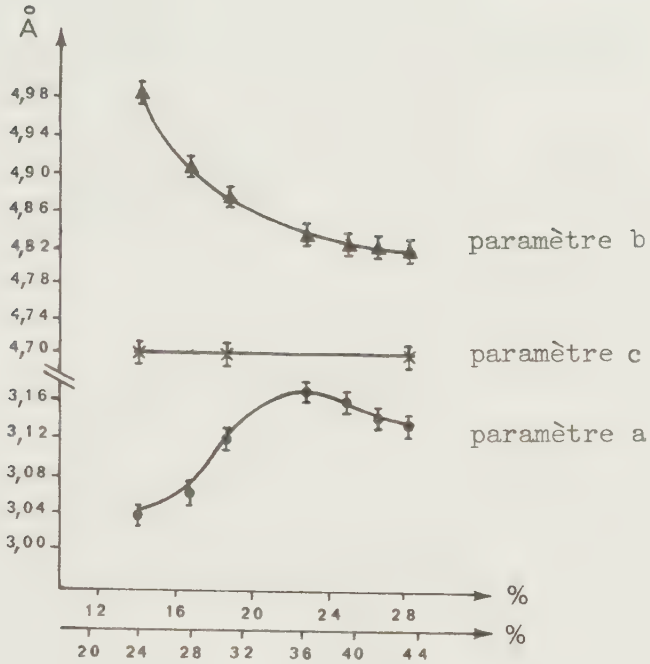


Figure 17 : *Variation des paramètres a, b et c de la maille orthorhombique de la martensite α" en fonction de la teneur en niobium.*

Dans le cas des alliages titane-molybdène, on constate également une variation des paramètres réticulaires en fonction du taux en élément d'alliage.

L'examen attentif des clichés de diffraction montre que l'on conserve pour la martensite α" les mêmes extinctions spécifiques que pour α'.

Le groupe spatial est toujours C m c m et les atomes sont obligatoirement placés sur les positions particulières (000;1/2 1/2 0) ± 0 y 1/4

D'autre part, on remarque la présence de la réflexion (131) sur les clichés d'alliages contenant plus de 28 % de niobium. Elle indique une modification de la valeur du paramètre y qui devient différente de 0,166. Il est intéressant d'estimer la valeur de y car elle permet de connaître

la position exacte des atomes dans la maille. Nous avons effectué sa détermination expérimentale à partir de mesures d'intensité de réflexions sélectives obtenues sur des diagrammes de diffraction des rayons X d'échantillons polycristallins. Nous avons utilisé un montage Bragg Brentano et les intensités des rayons X diffractés ont été enregistrées à l'aide d'un compteur proportionnel.

Nous avons déterminé par calcul l'intensité approximative des différentes réflexions en fonction du paramètre y *(figure 18)*. Nous avons tenu compte :

- du facteur de multiplicité n,
- du facteur de diffusion atomique. Nous supposons qu'il n'existe aucun ordre à grande distance dans la martensite α". Le facteur de diffusion considéré est donc un facteur moyen qui tient compte des proportions relatives de titane et de niobium,
- du facteur de polarisation et du facteur de Lorentz.

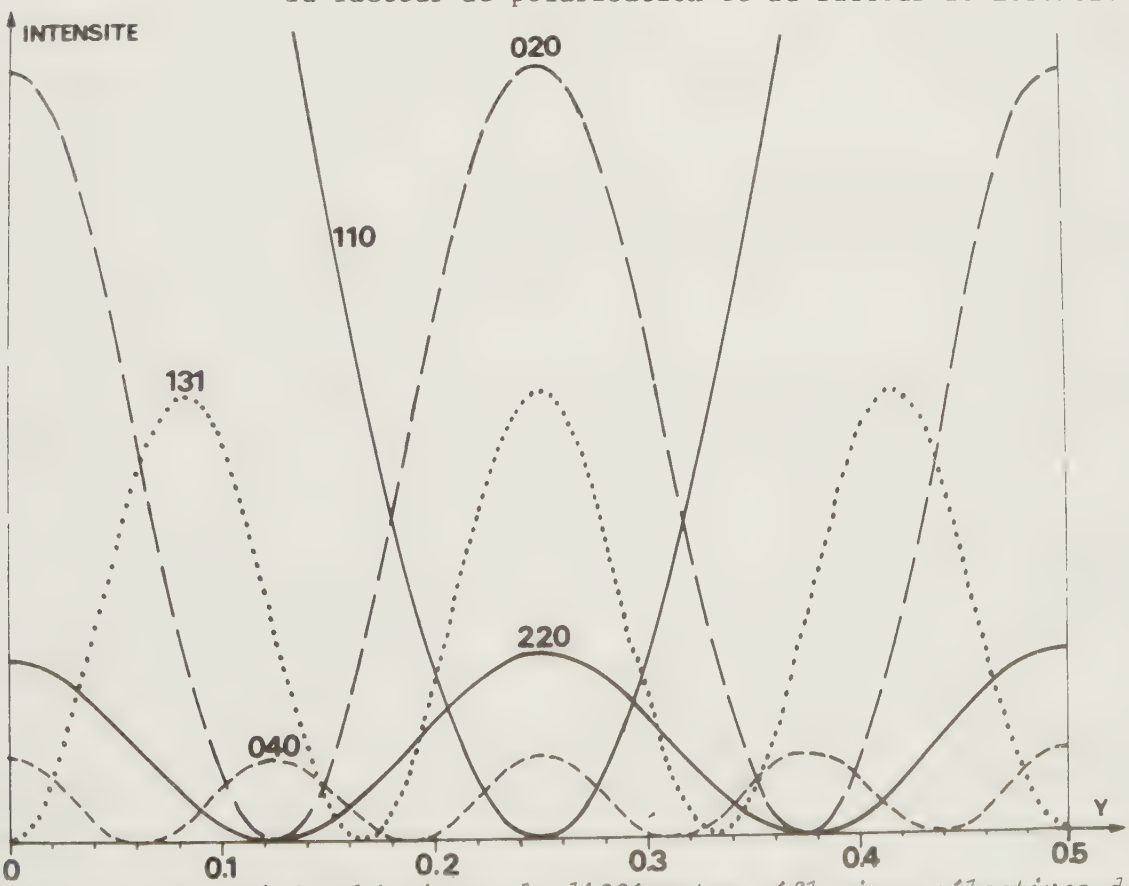


Figure 18 : *Intensités théoriques de différentes réflexions sélectives de la martensite α" en fonction de la valeur du paramètre de position atomique y .*

Les mesures directes des intensités se sont avérées impossibles car il existe toujours des orientations préférentielles dues au laminage et à la méthode d'élaboration des échantillons. Ces effets sont présents même sur des échantillons bruts de fusion et qui n'ont subi qu'un simple tronçonnage. Des essais ont été faits sur des échantillons en poudre, mais on ne forme plus de martensite par trempe et les phénomènes d'oxydation deviennent beaucoup trop importants.

Nous avons donc déterminé y par mesure de l'intensité de réflexions d'ordre multiple. On s'affranchit de cette façon, compte tenu du montage utilisé, de tout effet parasite d'orientations préférentielles.

Deux réflexions sont particulièrement intéressantes pour cette détermination :

(020) et sa réflexion d'ordre 2 (040)

(110) et sa réflexion d'ordre 2 (220)

Sur tous les clichés expérimentaux, la réflexion (040) n'apparaît pratiquement pas et la réflexion (220) est toujours très faible.

Pour un alliage contenant 24 % en poids, la réflexion (131) est nulle, ce qui signifie que y est voisin de 0,166. Dans ces conditions, on remarque, d'après la *figure 18*, que la raie (040) est très faible et la raie (220) faible mais non éteinte.

Lorsque l'alliage contient 28 % et plus de niobium, la réflexion (131) est présente et elle peut être, dans certains cas, assez intense. Cela conduit à une valeur de y comprise entre 0,18 et 0,20.

$y = 0,18$ donnerait une réflexion (131) trop faible par rapport à (220) et $y = 0,20$ une raie (220) plus intense que (110), ce qui n'est pas le cas. On peut donc retenir pour y la valeur 0,19.

Il est difficile d'estimer la valeur de y pour de fortes teneurs en éléments d'alliage, car les réflexions sur les clichés de diffraction s'élargissent par suite d'une cristallisation trop fine ou de l'existence de contraintes internes. Néanmoins, la raie (131) est toujours présente.

On peut donc supposer que, tout comme a et b, le paramètre de position atomique y varie avec la teneur en élément d'alliage.

La valeur de y que nous proposons est assez proche de celles données par BROWN (10) et HANSON (11) respectivement dans le cas des alliages titane-niobium et zirconium-thorium, mais éloignée de la valeur 0,25 donnée par MOREEN (12) dans le cas des alliages titane-tungstène. Ce dernier auteur a déduit y à partir d'une interprétation erronée d'un diagramme de diffraction des électrons de WILLIAMS et HICKMAN (13). Il n'a pas tenu compte du phénomène de double diffraction.

- *Relations d'orientation martensites-phase β*

Les relations d'orientation ont été définies à partir de clichés de microdiffraction électronique tels ceux des *figures 10, 11 et 12.*

La construction d'un "atlas" des zones de Laüe de la martensite α' a permis de montrer que la seule zone de Laüe caractéristique et intéressante est celle de type $\langle 1\bar{2}10 \rangle$.

Elle est caractérisée par la présence de taches (0001) normalement éteintes (facteur de structure nul) et qui apparaissent ici par un phénomène de double diffraction *(figure 19)*.

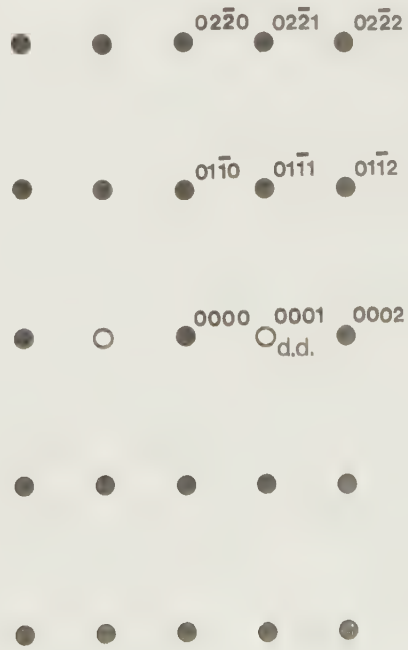


Figure 19

Zone de Laüe $\langle 1\bar{2}10 \rangle_{\alpha'}$

Considérons le cliché de la *figure 10*. Il est constitué par la superposition d'une zone de Laüe $[111]_\beta$ et de trois zones de Laüe $<1\bar{2}10>_{\alpha'}$. Il conduit aux relations d'orientation :

$$[1\bar{2}10]_{\alpha'} \quad // \quad [111]_\beta$$

avec :

$$(0001)_{\alpha'_1} \quad // \quad (\bar{1}10)_\beta$$

$$(0001)_{\alpha'_2} \quad // \quad (01\bar{1})_\beta$$

$$(0001)_{\alpha'_3} \quad // \quad (10\bar{1})_\beta$$

qui peuvent s'écrire sous la forme plus générale :

$$<1\bar{2}10>_{\alpha'} \quad // \quad <111>_\beta$$

avec :

$$\{0001\}_{\alpha'} \quad // \quad \{110\}_\beta$$

Ces relations montrent qu'il existe 36 possibilités d'orientation différentes d'une aiguille de martensite α' sur un cristal unique de phase β. Il y a, en effet, 6 plans de type {110} dans le réseau β, et, dans chacun de ces plans, deux directions de type $<111>_\beta$. Le plan $(0001)_{\alpha'}$ contient trois directions $<1\bar{2}10>$ que l'on peut accoler de six façons différentes aux deux directions $<111>_\beta$.

La transformation martensitique $\beta \rightarrow \alpha'$ se produit également dans le zirconium pur et un mécanisme de transformation basé uniquement sur des considérations cristallographiques a été proposé par BURGERS (14). Selon cet auteur, la transformation se traduit par une simple modification de la valeur de certains angles, (ainsi les angles de 70°32' de la maille cubique deviennent des angles de 60° dans la maille de la martensite) et un déplacement simultané d'atomes situés dans les plans $(110)_\beta$ (les déplacements en question sont indiqués par des petites flèches sur le *schéma 20*). Ce mécanisme permet de très bien expliquer les relations d'orientation que l'on observe entre la martensite α' et β, mais il a l'inconvénient de ne pas donner, du moins dans les cas du titane et du zirconium purs pour lesquels il a été imaginé, une bonne concordance entre le plan d'habitat prévu - plan $(112)_\beta$ - et celui effectivement observé - plan proche de $(334)_\beta$ -.

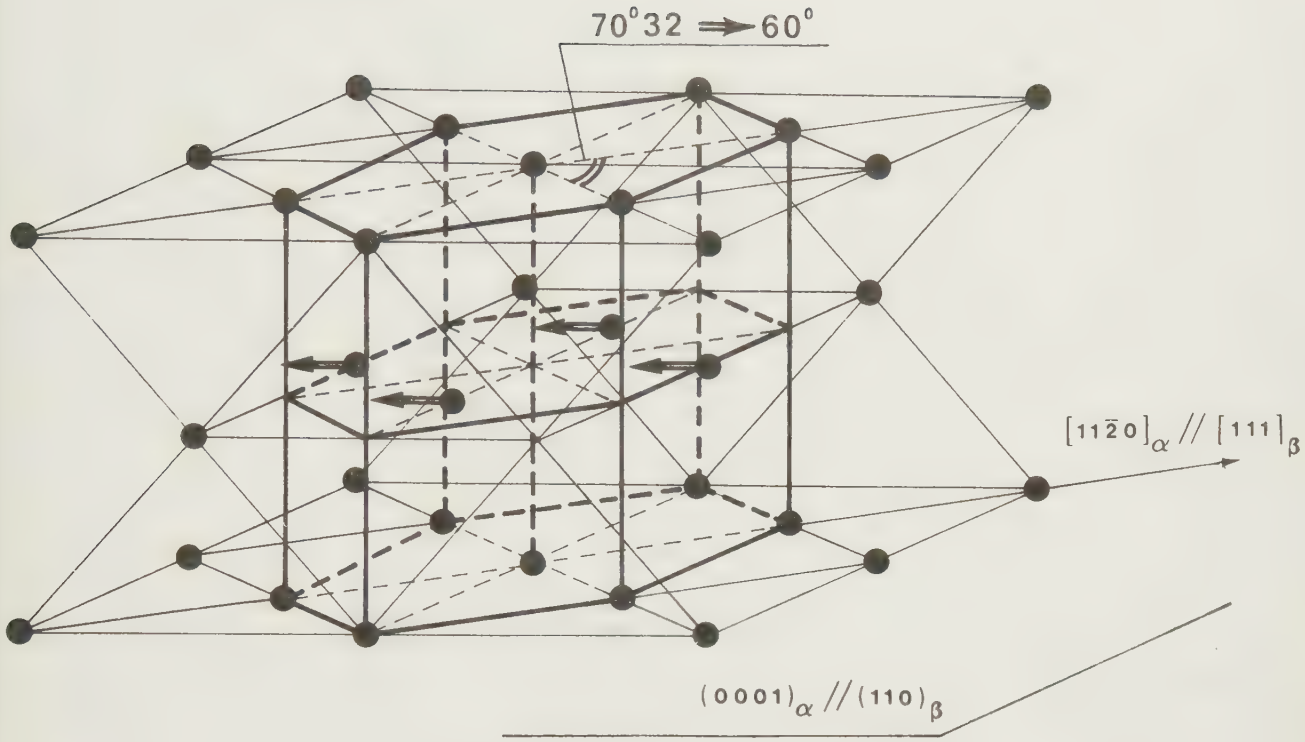


Figure 20 : *Transformation martensitique réseau cubique centré → réseau hexagonal compact. Schéma montrant le mécanisme proposé par BURGERS.*

Les relations d'orientation entre la martensite α" et la phase β ont été déterminées à partir des clichés présentés *figures 11 et 12*. Le premier correspond à la superposition d'une zone de Laüe $[111]_\beta$ et d'une zone de Laüe $[110]_{\alpha''}$ et il conduit aux relations :

$$[111]_\beta \;//\; [110]_{\alpha''}$$

avec : $$(\bar{1}10)_\beta \;//\; (001)_{\alpha''}$$

Le second cliché représente la superposition approchée d'une zone de Laüe $[001]_\beta$ et de deux zones de Laüe $[100]_{\alpha''}$ et donne :

$$[001]_\beta \sim 3° \; [100]_{\alpha''_1}$$

avec : $(\bar{1}10)_\beta \; // \; (001)_{\alpha''_1}$

et $$[001]_\beta \sim 3° \; [100]_{\alpha''_2}$$

avec : $(110)_\beta \; // \; (00\bar{1})_{\alpha''_2}$

Il en découle les relations plus générales entre plans :

$$(100)_{\alpha''} \text{ à } 3° \; (001)_\beta$$

$$(010)_{\alpha''} \text{ à } 3° \; (110)_\beta$$

$$(001)_{\alpha''} \; // \; (\bar{1}10)_\beta$$

Elles sont parfaitement compatibles avec celles déterminées par HATT et RIVLIN (15) par la méthode de Weissenberg dans les alliages titane-niobium :

$$[100]_{\alpha''} \sim 2° \; \langle 001 \rangle_\beta$$

$$[010]_{\alpha''} \sim 2° \; \langle 110 \rangle_\beta$$

$$[001]_{\alpha''} \; // \; \langle 1\bar{1}0 \rangle_\beta$$

et à celles de HANSON (11) dans les alliages zirconium-thorium :

$$[100]_{\alpha''} \text{ à } 5{,}16° \text{ de } [00\bar{1}]_\beta$$

$$[010]_{\alpha''} \text{ à } 5{,}16° \text{ de } [\bar{1}\bar{1}0]_\beta$$

$$[001]_{\alpha''} \; // \; [\bar{1}10]_\beta$$

Il n'existe plus cette fois que douze possibilités différentes d'orientation d'une aiguille de martensite α'' sur un cristal de phase β.

Un plan $(110)_\beta$ et un plan $(001)_{\alpha''}$ ne peuvent être superposés que selon les deux façons schématisées *figure 21*.

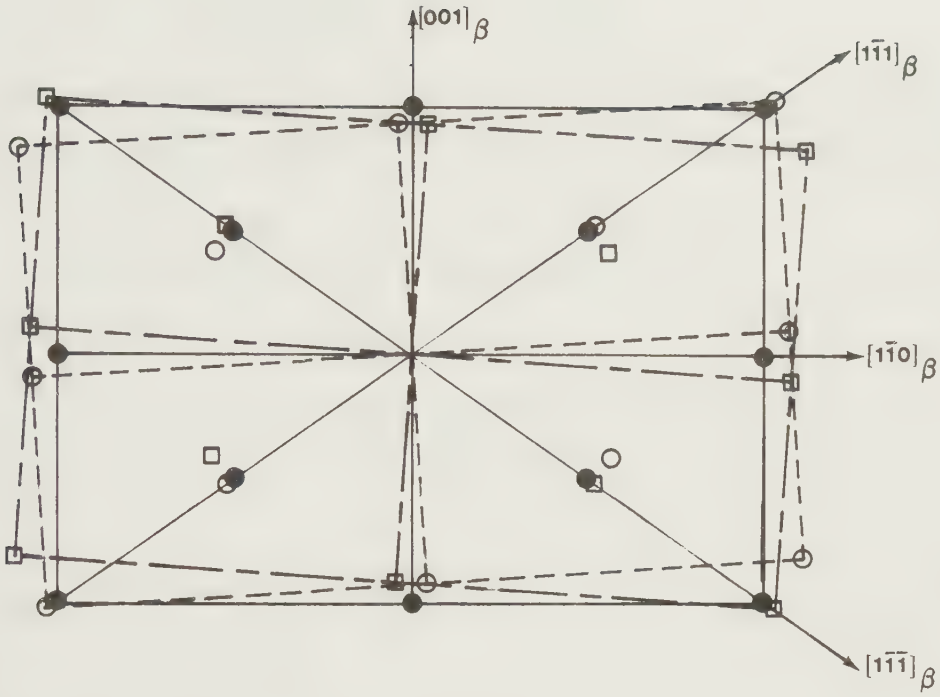


Figure 21 : *Superposition d'un plan $(110)_\beta$ et de deux plans $(001)_{\alpha''}$ selon les relations d'orientation.*

L'existence de 6 plans de type $\{110\}_\beta$ conduit bien à $6 \times 2 = 12$ orientations différentes. Rappelons que, dans le cas de la martensite α', il en existait 36. Cette réduction est due à l'abaissement de symétrie qui accompagne le passage α' → α".

Il est aisé de montrer, à partir des relations d'orientation précédentes, que la martensite α" s'oriente de la même façon que la martensite α' sur un cristal de phase β. Soient, par exemple, les deux relations :

$$(001)_{\alpha''} \quad // \quad (\bar{1}10)_\beta$$

et

$$[111]_\beta \quad // \quad [110]_{\alpha''}$$

si la maille orthorhombique de la martensite α" pouvait être décrite à l'aide de la maille hexagonale de la martensite α', elles seraient :

$$(0001)_{\alpha''} \quad // \quad (\bar{1}10)_{\beta}$$

avec : $$[111]_{\beta} \quad // \quad [11\bar{2}0]_{\alpha''}$$

Ce sont les relations de Burgers. Le mécanisme de transformation martensitique proposé par cet auteur peut donc s'appliquer aussi bien à la martensite α" qu'à α'.

Nous proposons un second modèle permettant d'interpréter les mécanismes des transformations martensitiques β → α' et β → α".

Il est possible de définir, à partir de la maille cubique centrée de la phase β, et à l'aide d'un changement de repères de type :

$$\vec{A}_{ortho} = \vec{c} \quad ; \quad \vec{B}_{ortho} = \vec{a} - \vec{b} \quad ; \quad \vec{C}_{ortho} = \vec{a} + \vec{b}$$

six mailles orthorhombiques (en réalité, de contour quadratique) identiques *(figure 22 a et b)*.

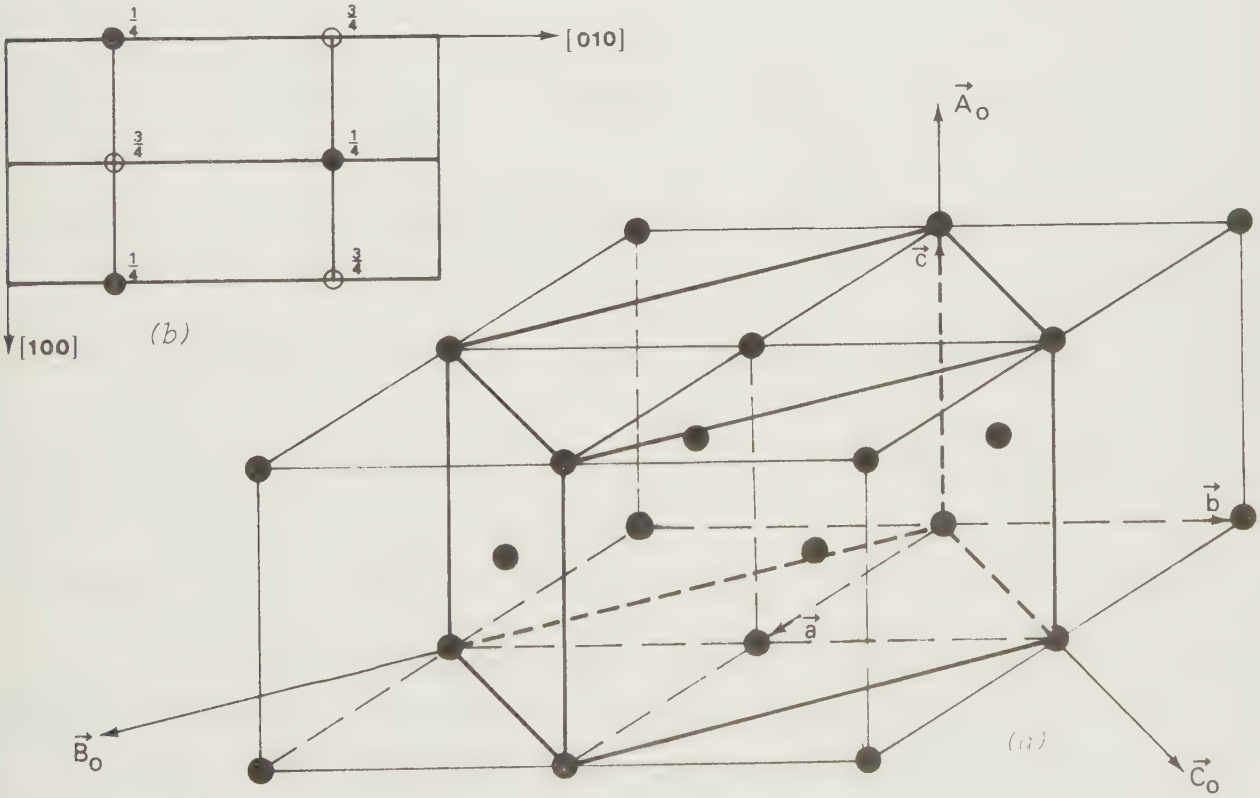


Figure 22 : *(a) - Maille orthorhombique du réseau cubique centré de la phase β*
(b) - Projection selon le plan $(001)_{\beta_{ortho}} = (110)_{\beta_{c.c.}}$

Elles appartiennent, comme les mailles α' et α", au groupe spatial C m c m et leurs atomes sont en positions particulières [000 ; 1/2 1/2 0] et ± 0 y 1/4 ; y vaut maintenant 0,25. Il valait 0,166 pour la martensite α' et 0,19 pour α". On peut, de ce point de vue, considérer la martensite α" comme une structure intermédiaire entre les deux structures idéales β et α'.

On passe très aisément d'une de ces mailles orthorhombiques β à une maille orthorhombique α" :

1) En faisant subir à tous les atomes situés dans les plans $(001)_{\beta_{ortho}}$ une translation selon les directions $[010]_{\beta_{ortho}}$ de façon à ce que le paramètre y passe de 0,25 à 0,19 *(figure 23)*.

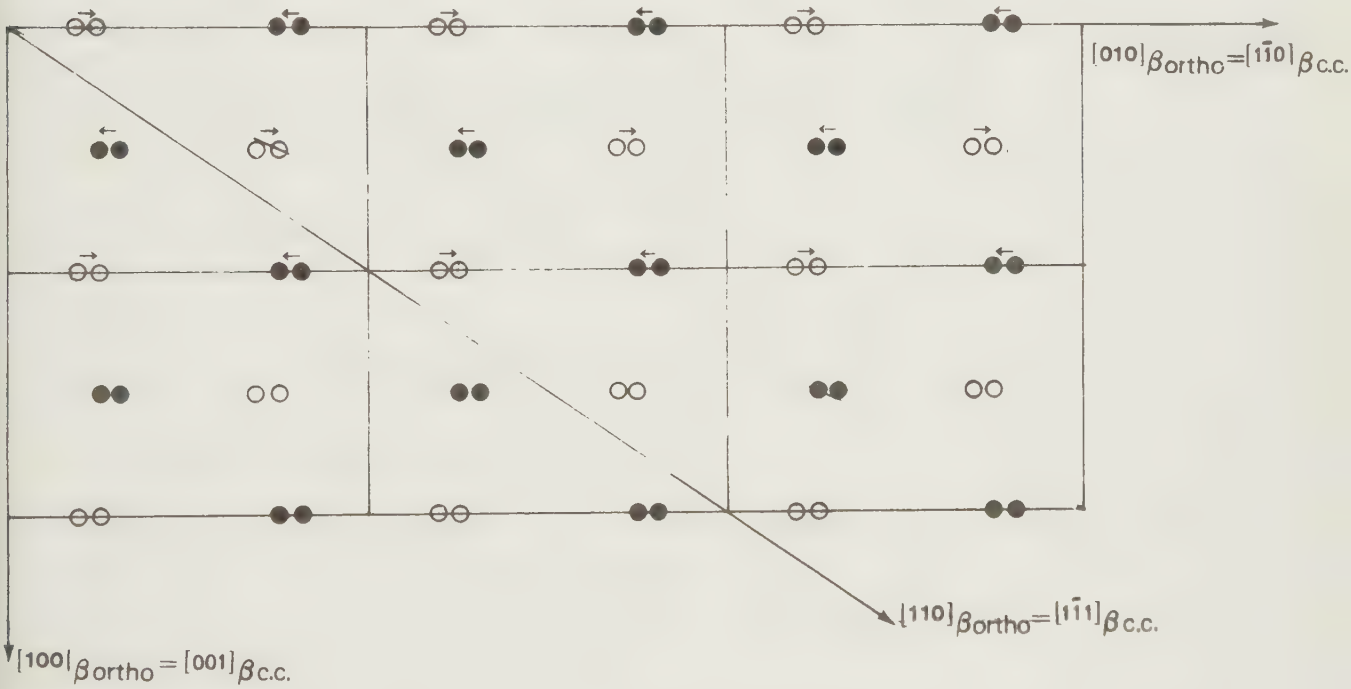


Figure 23 : *Plan $(110)_{\beta}$. Les flèches marquent les déplacements d'atomes.*

2) En modifiant légèrement les paramètres a et b pour les ajuster aux paramètres réels de la martensite.

3) En faisant subir à l'ensemble une rotation de quelques degrés autour de l'axe $[001]_{\beta_{ortho}}$ telle que l'on ait parallélisme des directions $\langle 110 \rangle_{\beta_{ortho}}$

et $<110>_{\alpha''}$. Cette rotation, qui peut s'effectuer de deux façons différentes, conduit aux deux orientations schématisées *figure 24*

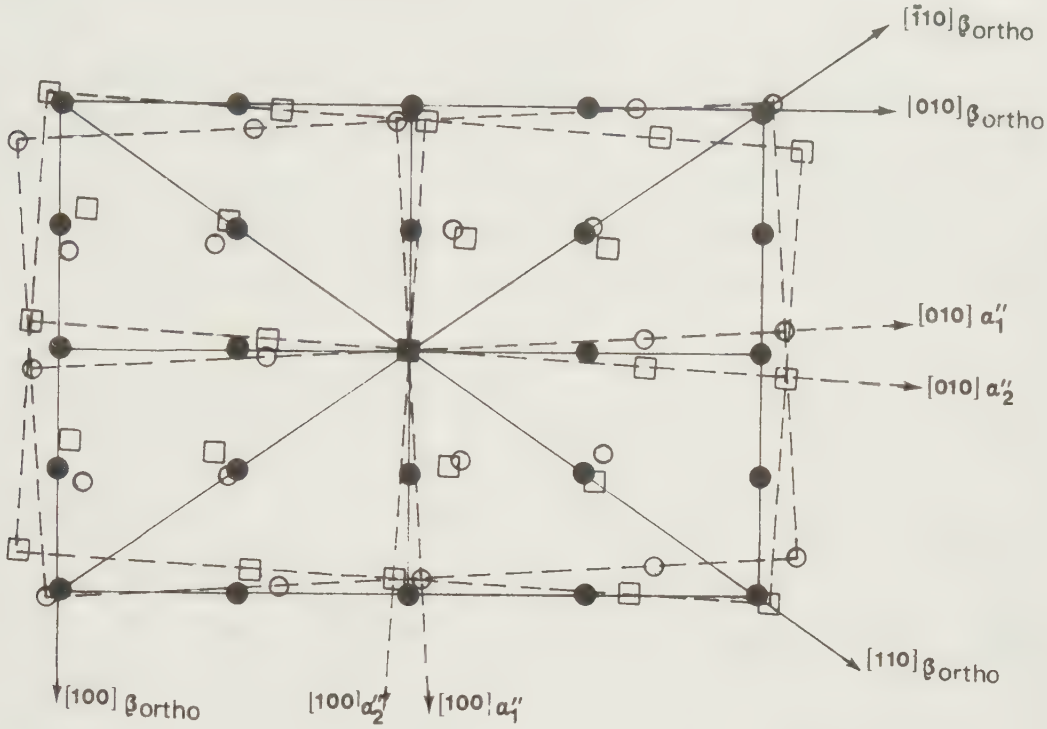


Figure 24 : *Relation d'orientation* β/α''.

On en déduit les relations :

$$(001)_{\alpha''_2} \;//\; (110)_{\beta_{c.c.}} \quad \text{ou encore} \quad \begin{cases} [010]_{\alpha''_2} \sim 5^\circ \; [1\bar{1}0]_{\beta_{c.c.}} \\ [100]_{\alpha''_2} \sim 5^\circ \; [001]_{\beta_{c.c.}} \end{cases}$$

avec : $[110]_{\alpha''_2} \;//\; [1\bar{1}\bar{1}]_{\beta_{c.c.}}$

et

$$(001)_{\alpha''_1} \;//\; (110)_{\beta_{c.c.}} \quad \text{ou encore} \quad \begin{cases} [010]_{\alpha''_1} \sim 5^\circ \; [1\bar{1}0]_{\beta_{c.c.}} \\ [100]_{\alpha''_1} \sim 5^\circ \; [001]_{\beta_{c.c.}} \end{cases}$$

avec : $[\bar{1}10]_{\alpha''_1} \;//\; [1\bar{1}\bar{1}]_{\beta_{c.c.}}$

Les six mailles orthorhombiques de la martensite β donnent 6 × 12 = 12 orientations que l'on peut résumer à l'aide des relations plus générales :

$$\{001\}_{\alpha''} \quad // \quad \{110\}_{\beta}$$

avec : $$\langle 110\rangle_{\alpha''} \quad // \quad \langle 111\rangle_{\beta}$$

Le passage $\beta \rightarrow$ martensite α' s'effectue de la même façon. Le déplacement simultané des atomes envisagé dans notre description est plus important puisque y passe de 0,25 à 0,166. Au cours du réajustement des paramètres a et b de la maille orthorhombique β, de nouvelles symétries apparaissent et on obtient non plus une maille orthorhombique α' mais 3 *(figure 25)*.

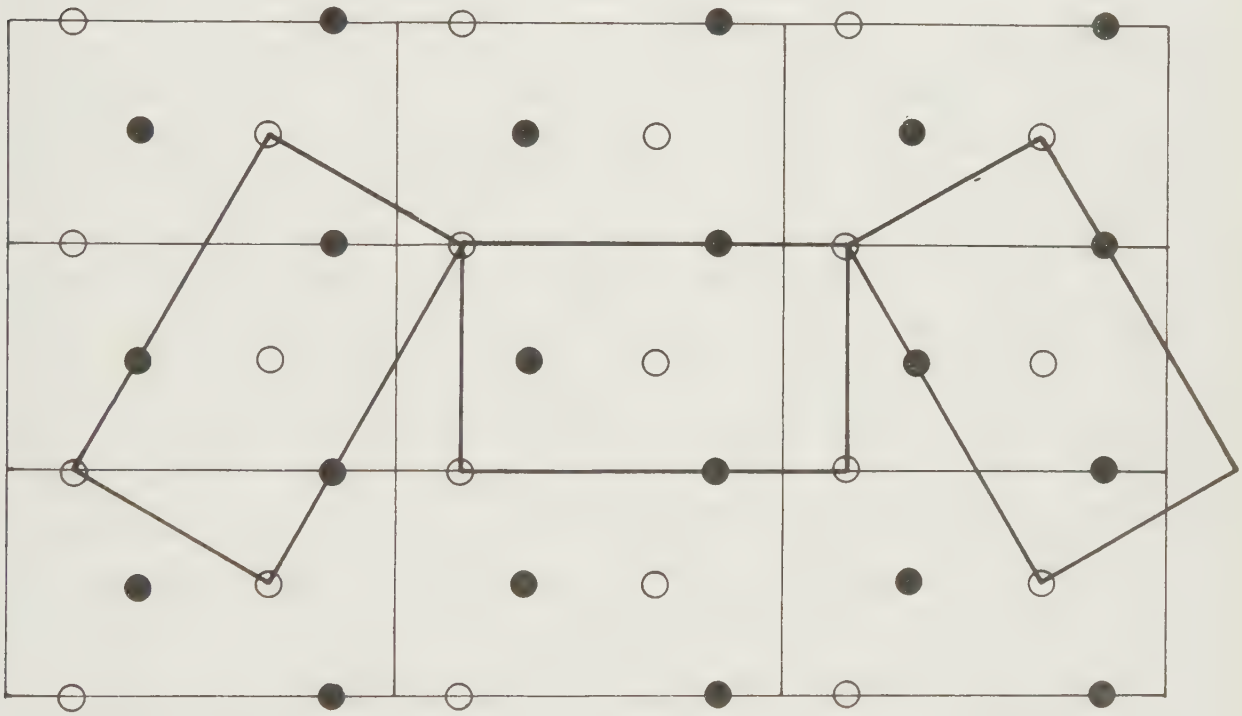


Figure 25 : *Les trois mailles orthorhombiques du réseau hexagonal compact de la martensite α'.*

Chacune de ces trois mailles subit ensuite une rotation autour de la direction $[001]_{\beta_{ortho}}$ de façon à réaliser le parallélisme des directions de type $\langle 110\rangle_{\beta_{ortho}}$ et des directions $\langle 110\rangle_{\alpha''}$. Ce qui donne $6 \times 3 \times 2 = 36$ possibilités d'orientation différentes d'une aiguille de martensite sur un même cristal de phase β.

Cette manière d'envisager le mécanisme des transformations martensitiques permet de mieux faire le lien entre les trois structures β, α' et α" et de prévoir toutes les orientations observées expérimentalement. La martensite α" apparaît comme une structure intermédiaire entre β et α'. Signalons que le modèle que nous proposons, qui apparaît plus intéressant pour décrire la filiation des structures β, α", α', a malheureusement le même défaut que le modèle de Burgers en ce qui concerne la prévision des plans d'habitat.

α" peut également être considérée comme une martensite α' déformée et l'on peut se demander pourquoi une telle déformation se produit lorsque la teneur en élément d'alliage atteint une certaine valeur. On peut penser, en première analyse, qu'elle est due à une différence de taille entre les atomes. Malheureusement, les différences de rayon atomique du titane et du niobium et du titane et du molybdène sont beaucoup trop minimes pour expliquer une telle déformation. Une autre hypothèse repose sur la notion de coordinence. Dans le niobium et le molybdène purs, les atomes ont une coordinence de 8, alors que dans le réseau du titane α, et par conséquent dans celui de la martensite α', la coordinence des atomes est 12. On peut donc penser que, tant que la quantité d'atomes de niobium ou de molybdène n'est pas trop importante, la coordinence des atomes reste égale à 12 et que, pour des taux plus importants, elle a tendance à évoluer vers la valeur 8 ; c'est-à-dire que les atomes de niobium ou de molybdène, maintenant plus nombreux, tendent à conserver l'environnement qu'ils possédaient à l'état pur.

La martensite α" existe dans de nombreux alliages, BAGARIATSKIY(16) a remarqué sa présence dans les alliages titane-tungstène, titane-tantale, titane-rhénium. WILLIAMS (13) a montré qu'elle se formait également dans des alliages ternaires ainsi que dans certains alliages commerciaux.

Nous avons tenu à vérifier que ces martensites α' et α" ne sont pas induites et ne se forment pas par choc thermique ou au cours des opérations de polissage mécanique ou électrolytique. Des échantillons massifs, trempés à l'eau depuis le domaine β et n'ayant subi aucun traitement après trempe, ont donné, en diffraction des rayons X, des clichés caractéristiques de martensi-

te α' ou α".

Nous avons déterminé, par dilatométrie de trempe, les températures M_s pour quelques alliages titane-niobium donnant par trempe la martensite α'. Nos résultats, ainsi que ceux obtenus par d'autres auteurs, sont rassemblés *figure 26*.

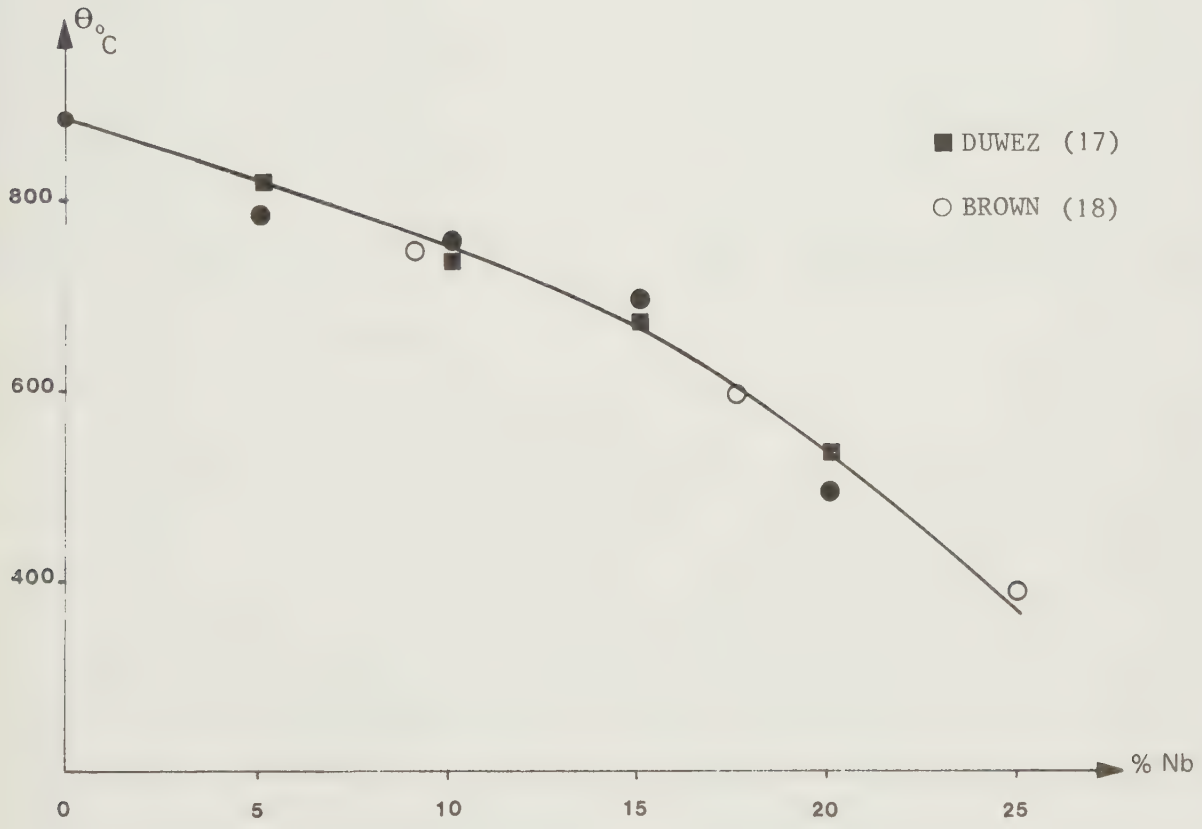


Figure 26 : *Variation de la température M_s avec la teneur en élément d'alliage.*

II.1.2 - LA PHASE OMEGA ATHERMIQUE

Par refroidissements plus ou moins rapides depuis le domaine β, nous avons obtenu, dans certaines conditions, des particules de phase oméga athermique ou isothermique (*). La distinction entre les deux phases ω est délicate et se fait en considérant :

- l'aspect des clichés de microdiffraction électronique qui, dans le cas de la phase ω athermique, comportent très souvent des lignes de diffusion très caractéristiques *(figures 27 et 28)*,

- l'aspect en micrographie électronique : généralement, les particules de phase oméga athermique sont tellement fines qu'elles ne sont pas résolues par microscopie électronique.

- les conditions précises de refroidissement.

La phase oméga athermique a été mise en évidence avec certitude dans les alliages titane-molybdène, titane-fer, titane-vanadium et zirconium-niobium, soumis à une trempe à l'eau depuis le domaine β. Le refroidissement est alors beaucoup trop rapide pour que l'on puisse admettre une influence du phénomène de diffusion sur le mécanisme de transformation. Les clichés de diffraction électronique sont très souvent caractérisés par des lignes de diffusion *(figure 27)* qui sont particulièrement importantes et de forme quasi-circulaire dans les alliages titane-fer *(figure 29)*.

(*) : Le terme "isothermique" n'est pas, en toute rigueur, approprié car la phase ω est obtenue par refroidissement. Néanmoins, nous l'avons utilisé parce que nous pensons que cette phase provient d'un mécanisme de transformation identique à celui qui donne la phase oméga isothermique.

PHASES OMÉGA ATHERMIQUE ET ISOTHERMIQUE
CLICHÉS DE DIFFRACTION

ure 27 : *Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage Ti 16 % Mo, trempé dans l'eau depuis 900°C. Présence de phase oméga athermique. Les lignes de diffusion sont très importantes.*

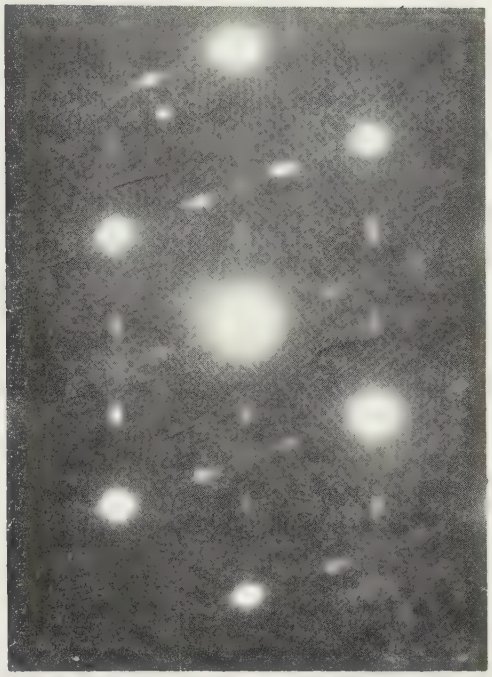


Figure 28 : *Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage Ti 43 % Nb refroidi "rapidement" depuis 900°C. Présence de phase oméga isothermique. L'allongement des taches est dû à la faible taille des particules.*

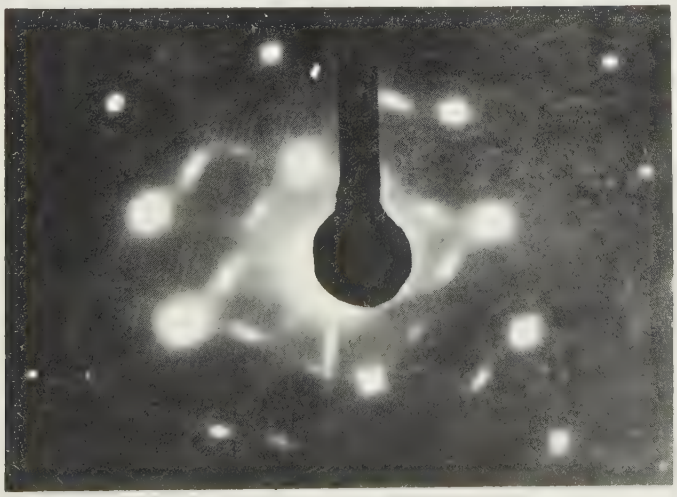


Figure 29 : *Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage titane-fer, trempé dans l'eau depuis 900°C. Présence de phase oméga athermique et de lignes de diffraction quasi-circulaires.*

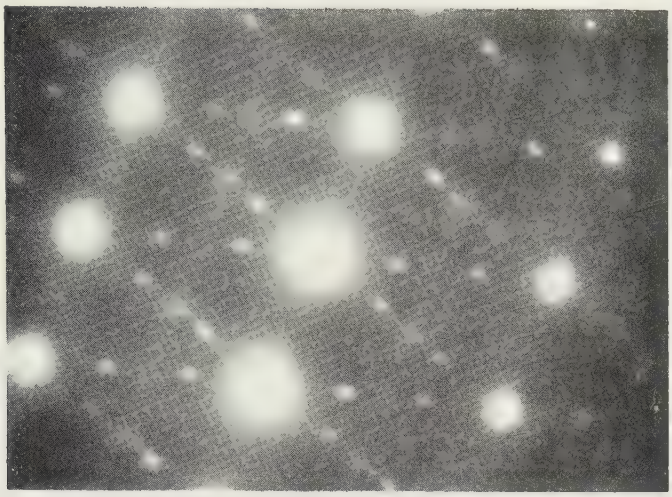
A vitesse de refroidissement identique, (par exemple une trempe à l'eau), l'intensité des lignes de diffusion dépend fortement de la concentration en élément d'alliage : un alliage à 12 % Mo ne présente pratiquement pas de lignes de diffusion alors qu'elles sont très importantes dans les alliages à 14 et 20 % de molybdène *(figures 30 a, b et c)*.

Nous n'avons pu distinguer par microscopie électronique les particules ω formées au cours de la trempe, car leur taille doit être trop faible. Après trempe, la diffraction des électrons ne révèle pas, dans les alliages titane-niobium, la présence de phase oméga athermique mais celle des martensites α' et α''. Il est probable que, dans le domaine de composition où ω athermique est susceptible de se former, les transformations martensitiques $\beta \rightarrow \beta+\alpha'$ ou $\beta \rightarrow \beta+\alpha''$ se font de façon prioritaire. Nous verrons par la suite que la transformation $\beta \rightarrow \omega_{ath.}$ se fait dès que la température devient inférieure à une température de transition T_ω qui présente une certaine analogie avec la température de début de transformation M_s des martensites. De ce point de vue, on peut penser que, si l'on n'obtient pas ω athermique dans les alliages titane-niobium, c'est parce que T_ω est située en-dessous de $M_{s\alpha'}$ ou α''.

Par refroidissements dits "*rapides*" et "*lents*", nous avons obtenu la phase oméga aussi bien dans les alliages titane-niobium que titane-molybdène. Les clichés de diffraction ne comportent pas de lignes de diffusion et les taches de diffraction dues à la phase oméga sont allongées, les particules sont donc peu nombreuses et de faible taille *(figure 28)*. Il s'agit de précipités de phase oméga "isothermique" qui se sont formés au cours du refroidissement durant la brève traversée du domaine de température favorable à la germination et à la croissance des particules de phase oméga isothermique.

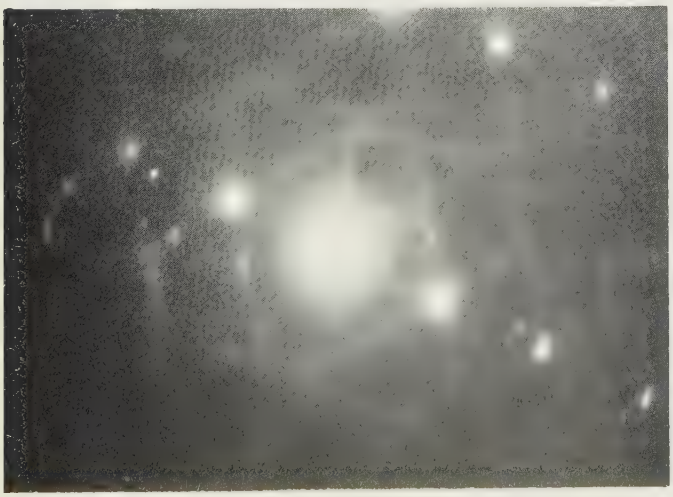
On peut schématiser ces résultats à l'aide d'un diagramme TTT *(figure 31)*.

LIGNES DE DIFFUSION



Ti Mo 12 %
(a)

Ti Mo 14 %
(b)



Ti Mo 20 %
(c)

Figures 30 a, b, c : *Evolution de l'intensité des lignes de diffusion avec la teneur en élément d'alliage.*

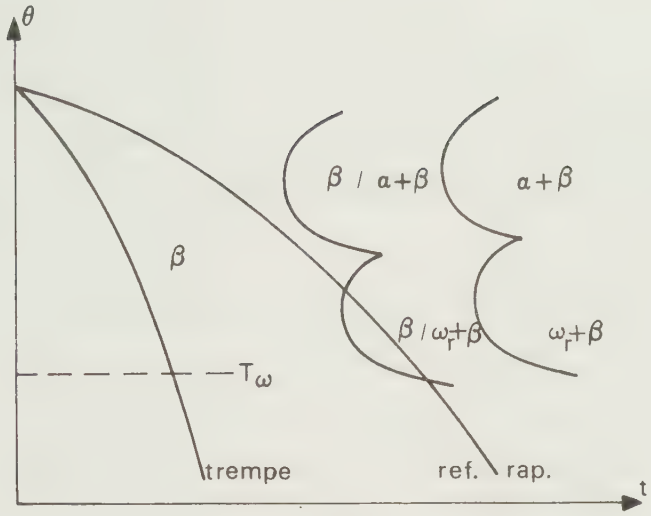


Figure 31 : *Diagramme TTT d'alliage à base de titane.*

II.2 - LA PHASE OMEGA ISOTHERMIQUE

La phase oméga isothermique se forme par un mécanisme qui fait intervenir la diffusion. Pour la mettre en évidence, nous avons soumis des échantillons aux trois types de refroidissement définis précédemment puis, à un traitement de vieillissement pendant des durées croissantes dans le domaine de température 350°C - 450°C. Les échantillons sont constitués, après refroidissement de martensites α' ou α", de phases oméga athermique ou oméga isothermique et de phase β résiduelle.

Nous avons obtenu par vieillissement la phase oméga isothermique dans les alliages suivants :

- titane-niobium,de teneur en niobium supérieure à 28 %,
- titane-molybdène, de teneur en molybdène supérieure à 11,5 %,
- titane-fer, de teneur en fer supérieure à 8 %,
- titane-vanadium, de composition 15 % en vanadium,
- zirconium-niobium, de composition 15 %.

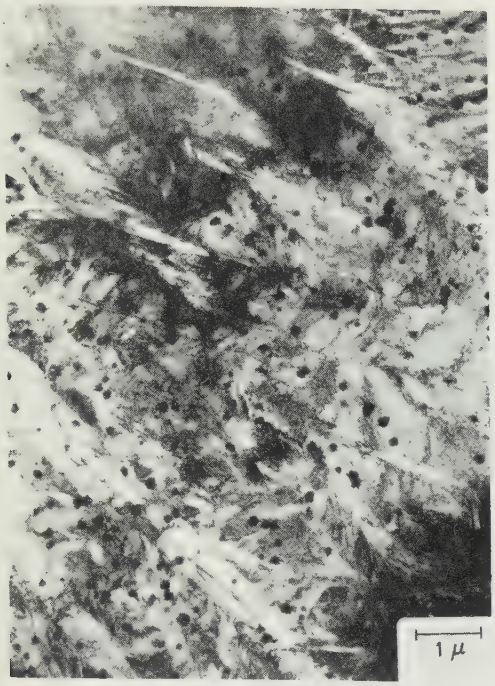
Il ne semble pas que la structure avant le traitement de vieillissement ait une grande influence sur la formation de la phase oméga isothermique, car on l'obtient aussi bien à partir d'échantillons presqu'entièrement constitués initialement de martensite α" qu'à partir d'échantillons contenant oméga athermique. Les seules différences observées tiennent à la quantité de particules formées.

Lorsque l'on effectue le traitement de vieillissement à partir d'un échantillon principalement en structure martensitique, on observe après un court revenu des particules de phase ω dans des plages de phase β et des aiguilles de martensite plus ou moins transformées *(figure 32 a et b)*.

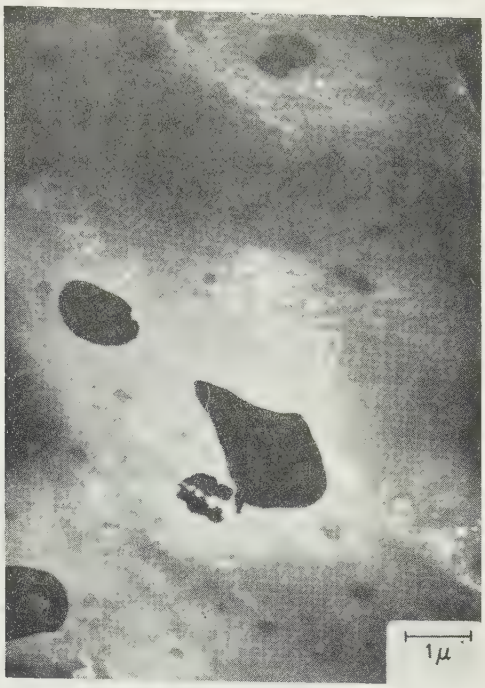
Si on poursuit la durée du vieillissement ou si l'on élève la température, les plages β + ω s'étendent au détriment des aiguilles de martensite *(figure 34)*.

Les clichés de microdiffraction électronique d'échantillons contenant des particules de phase oméga de revenu sont différents de ceux dus aux particules oméga athermique ou même oméga isothermique obtenus après refroidissement. Ils ne comportent plus de lignes de diffusion et les taches de réflexion sont ponctuelles *(figure 35)*. Les particules de phase oméga de revenu ont des tailles importantes qui peuvent atteindre 2000 Å *(figure 33 a et b)*. Elles ont la forme d'ellipsoïdes dans les alliages titane-niobium et titane-molybdène *(figure 36)* et de petits cubes dans les alliages titane-vanadium *(figure 37)*, titane-fer *(figure 38)* et zirconium-niobium *(figure 39)*.

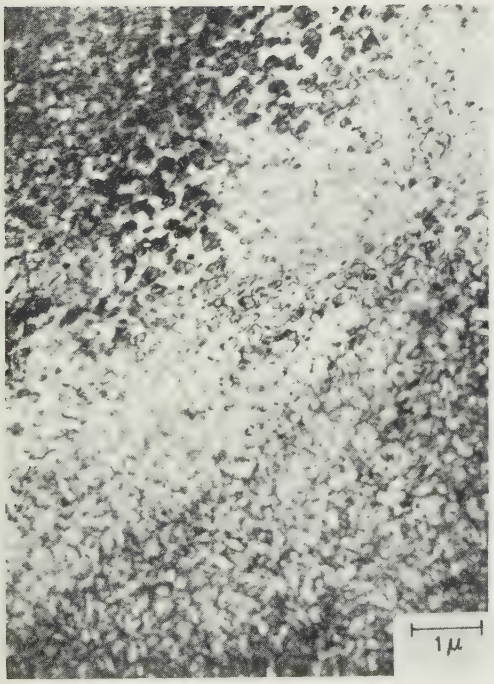
Lorsque le traitement de vieillissement est effectué à des températures supérieures à 500°C, ou lorsqu'il est poursuivi très longtemps à 400°C ou 450°C, on observe la précipitation de la solution solide α. Les précipités *(figures 40 et 41)* ont la forme de petites aiguilles et présentent avec la phase β les mêmes relations d'orientation que la martensite α', c'est-à-dire les relations de BURGERS.



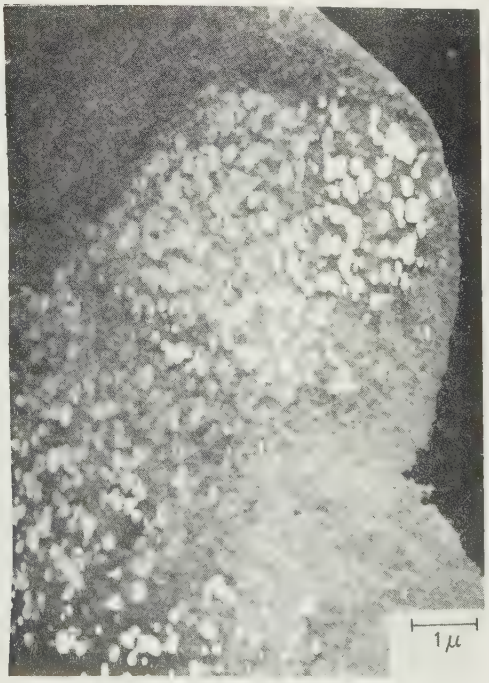
(b)



gures 32 a et b : *Micrographies en fond clair (a) et en fond noir de Bragg (b) d'un alliage titane-niobium contenant 28 % de niobium, refroidi rapidement depuis 900°C et vieilli 4 heures à 360°C. Phase oméga isothermique et aiguilles de martensite.*



(b)



res 33 a et b : *Micrographies électroniques en fond clair (a) et en fond noir de Bragg (b) d'un alliage titane-niobium contenant 32 % de niobium, vieilli 120 heures à 400°C. Les particules ont une taille maximale d'environ 2000 Å.*

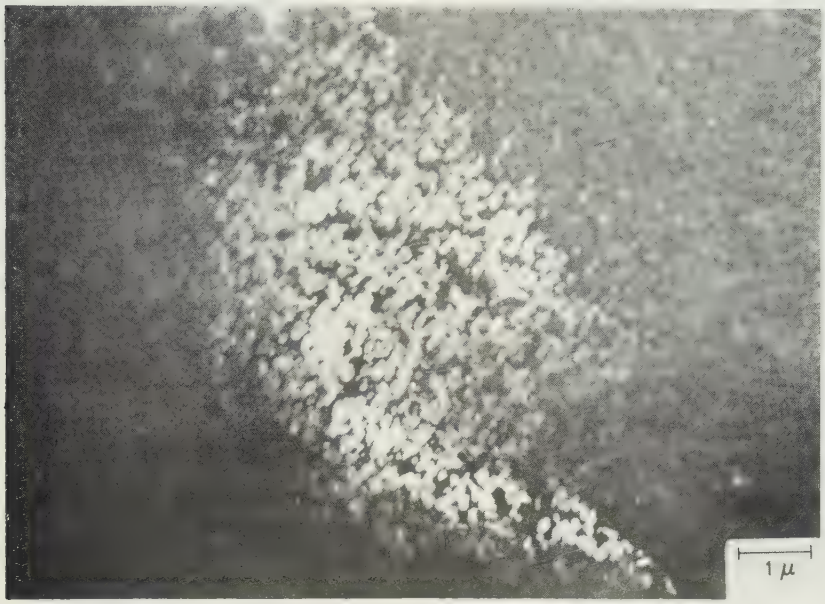


Figure 34 : *Micrographie électronique en fond noir de Bragg d'un alliage Ti 28 % Nb, refroidi rapidement depuis 900°C et vieilli 120 heures à 420°C.*

Figure 35 : *Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage Ti 35 % Nb, vieilli 1 heure à 420°C.*

igure 36 : *Micrographie électronique d'un alliage Ti 13 % Mo, vieilli 38 heures à 425°C. Fond noir de Bragg.*

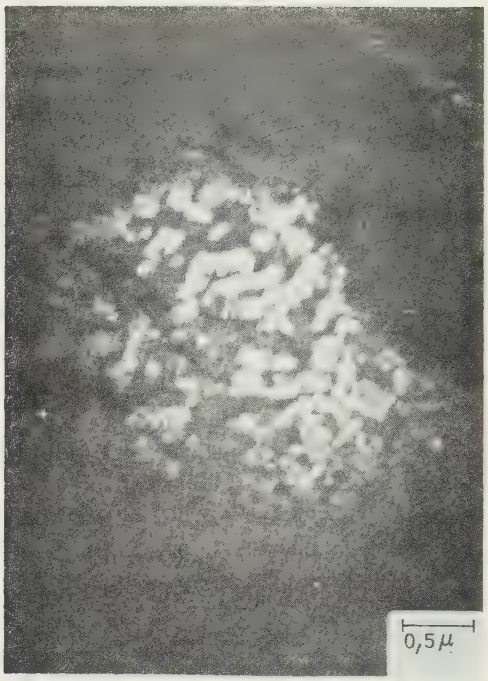


Figure 37 : *Micrographie électronique d'un alliage Ti 15 % V, vieilli 72 heures à 375°C. Fond noir de Bragg.*

igure 38 : *Micrographie électronique d'un alliage Ti 9 % Fe, vieilli 4 heures à 375°C.*

Figure 39 : *Micrographie électronique d'un alliage Zr 15 % Nb, vieilli 48 heures à 380°C.*

igure 40 : *Micrographie électronique d'un alliage Ti 28 % Nb, vieilli à 500°C. Aiguilles de phase α.*

Figure 41 : *Micrographie en fond noir de Bragg. Alliage identique à celui de la figure précédente.*

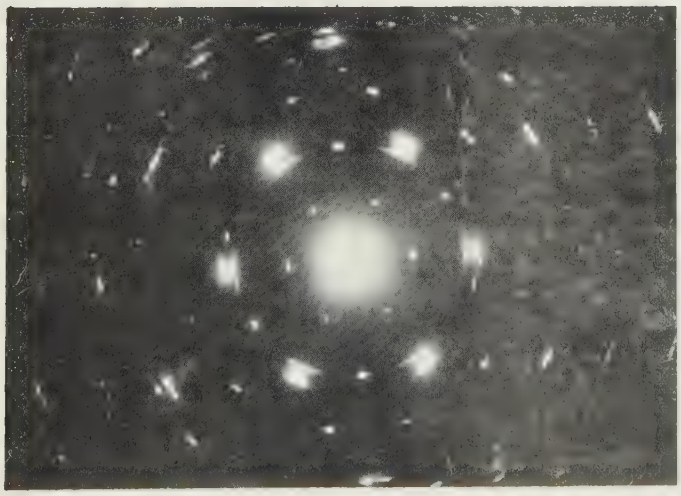


Figure 42 : *Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage Ti 28 % Nb, vieilli à 500°C. Superposition d'une zone de Laüe* $[111]_\beta$ *et de trois zones de Laüe* $[1\bar{2}10]_\alpha$.

CHAPITRE III

STRUCTURE ET CRISTALLOGRAPHIE DES PHASES OMÉGA

-oOo-

La première indication concernant la structure de la phase oméga a été donnée par FROST (1) et ses collaborateurs qui ont suggéré une structure cubique de paramètre voisin de 8 Å.

En 1955, Miss SILCOCK (19) et BAGARIATSKIY (20) ont proposé simultanément pour décrire la phase oméga une structure sensiblement identique : la maille, de contour hexagonal, contiendrait trois atomes en positions particulières 000 et $\pm$ 2/3 1/3 μ . SILCOCK a donné la valeur 1/2 pour μ et BAGARIATSKIY 0,48 $\pm$ 0,01. Cette légère différence fait que la phase oméga appartient soit à une classe de symétrie hexagonale, soit à une classe rhomboèdrique.

Une quatrième et dernière structure a été proposée par AUSTIN et DOIG (21). La phase oméga possèderait une structure cubique centrée de paramètre voisin de 9,9 Å et qui appartiendrait au groupe spatial $I\bar{4}3m$.

Examinons plus en détail ces différentes propositions de structure. Nous ne nous intéresserons pas à la première d'entre elles, car ses auteurs, qui ont mis pour la première fois en évidence la phase oméga, manquaient de documents expérimentaux leur permettant une étude sérieuse du problème.

III.1 - MAILLE HEXAGONALE PROPOSEE PAR SILCOCK

SILCOCK a étudié des alliages titane-chrome vieillis et, à partir de

mesures par diffraction des rayons X sur échantillons monocristallins, elle a proposé une structure hexagonale de paramètres :

$$a = 4{,}60\ \text{Å} \qquad c = 2{,}82\ \text{Å}$$

de rapport $c/a = 0{,}613$

et dont les atomes sont situés en positions 000 ; 2/3 1/3 1/2 et 1/3 2/3 1/2 *(figure 43 a et b)*

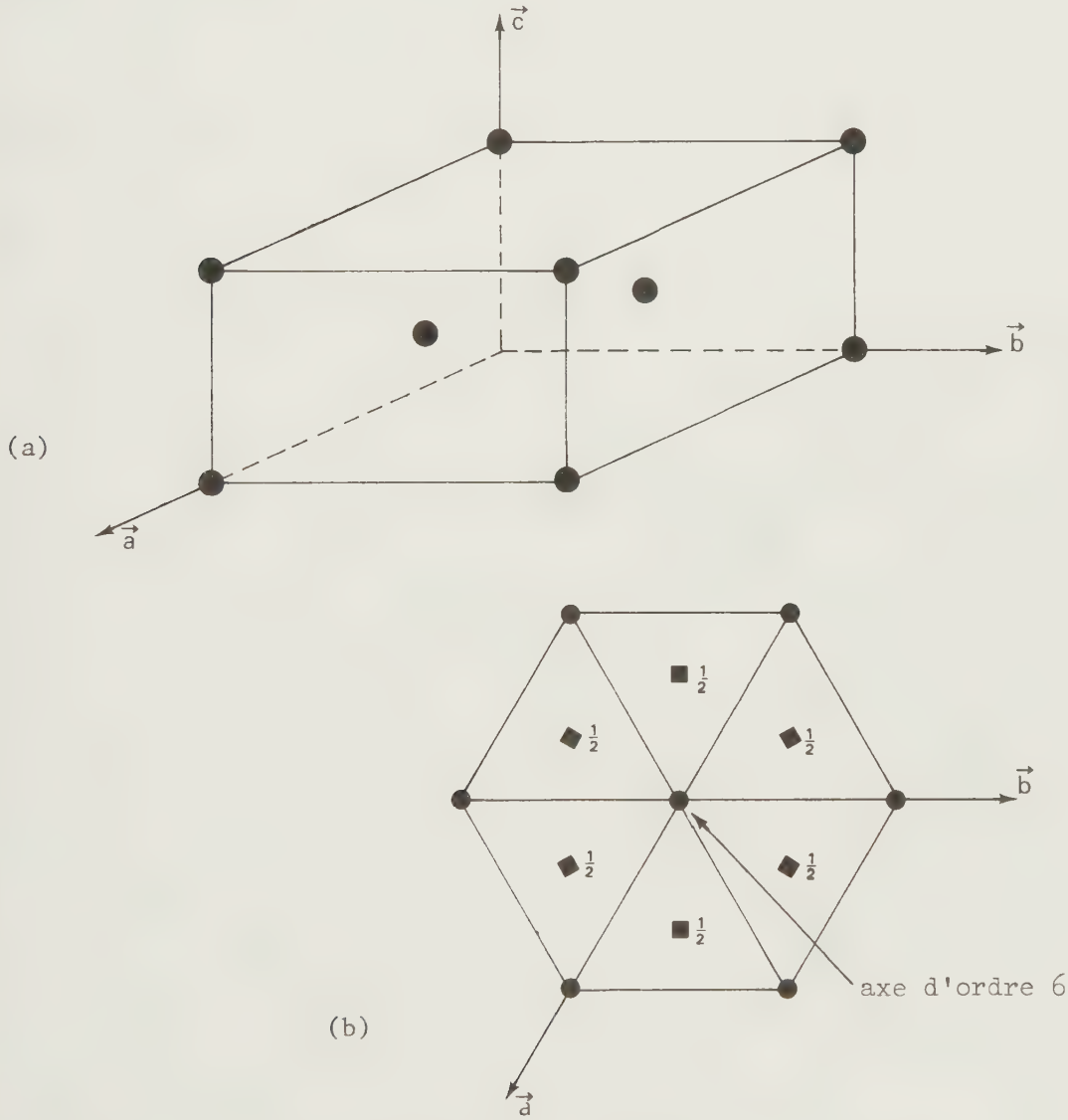


Figure 43 a et b : *a) Maille hexagonale de la phase oméga.*
b) Projection selon le plan $(0001)_\omega$.

La structure appartient au groupe spatial $P\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ dans lequel les atomes occupent les positions particulières 1a et 2d .

Les valeurs des paramètres réticulaires et du rapport c/a montrent que la maille de la phase oméga est très proche de celle de la phase β cubique centrée dont elle dérive. On peut, en effet, décrire cette dernière à l'aide d'une maille de contour hexagonal (en fait, de symétrie rhomboédrique) obtenue à partir du changement de repères :

$$\vec{A}_{hex} = \vec{a}_c + \vec{c}_c \qquad \vec{B}_{hex} = \vec{a}_c + \vec{b}_c - \vec{c}_c \qquad \vec{C}_{hex} = -\frac{\vec{a}_c}{2} + \frac{\vec{b}_c}{2} + \frac{\vec{c}_c}{2}$$

(Figure 44 a et b).

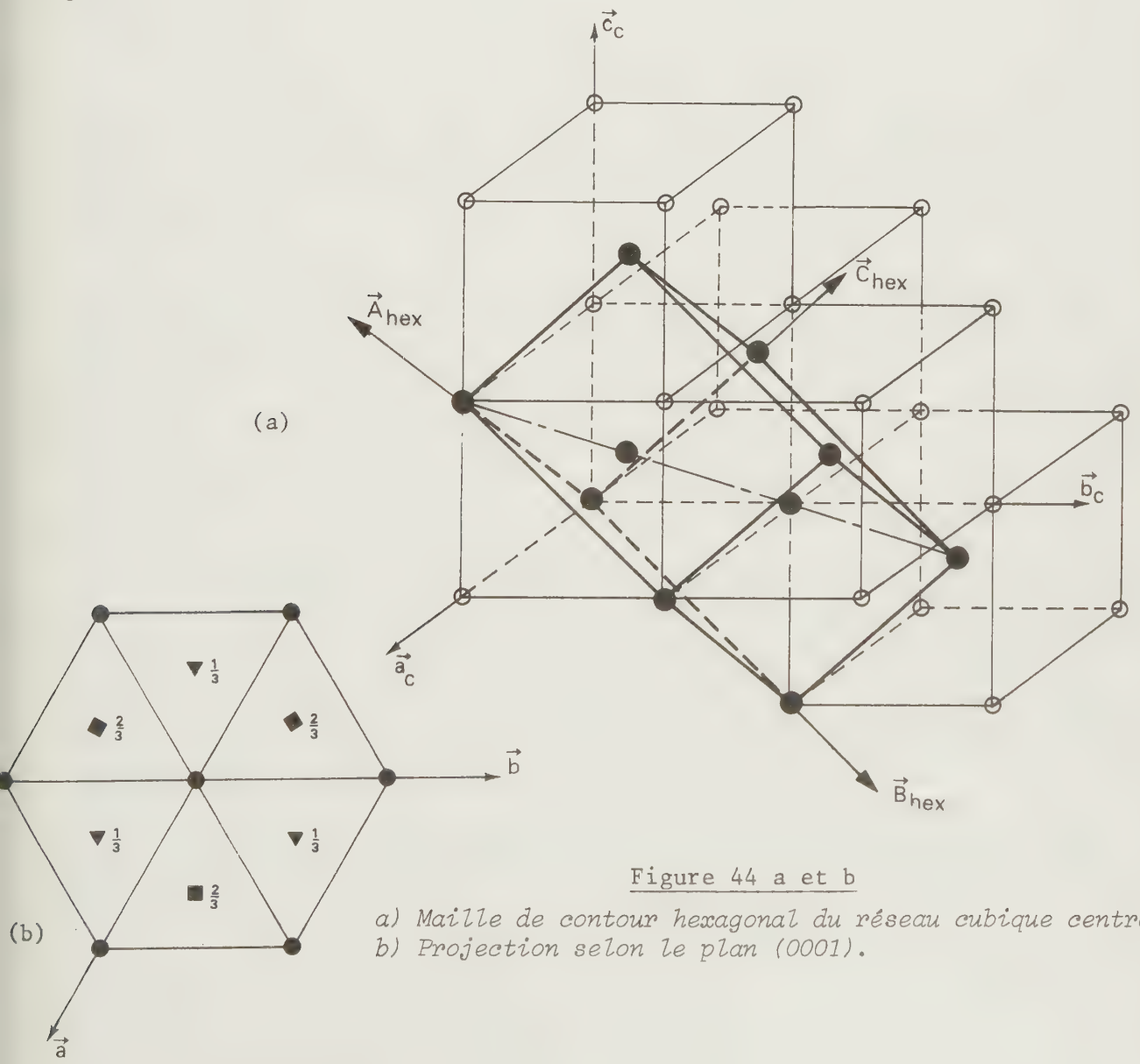


Figure 44 a et b

a) Maille de contour hexagonal du réseau cubique centré
b) Projection selon le plan (0001).

Les atomes ont alors pour coordonnées :

0 0 0 ; 2/3 1/3 2/3 ; 1/3 2/3 1/3

et les paramètres hexagonaux sont reliés aux paramètres cubiques par les égalités :

$$a_{hex} = a_c \sqrt{2} \qquad c_{hex} = a_c \frac{\sqrt{3}}{2} \qquad \text{or} \quad a_c = 3{,}28 \text{ Å} \rightarrow \quad a_{hex} = 4{,}63 \text{ Å} \quad c_{hex} = 2{,}84 \text{ Å}$$

$$\frac{c_{hex}}{a_{hex}} = \frac{\sqrt{6}}{4} = 0{,}61226$$

Pour passer de cette maille de contour hexagonal à la maille de symétrie hexagonale de la phase oméga, il suffit d'amener tous les atomes situés aux cotes 1/3 et 2/3 à la même cote 1/2. Le contour de la maille reste identique.

Cette façon de décrire la phase oméga à partir du réseau de la phase β permet de prévoir les relations d'orientation suivantes entre les deux phases :

$$\{0001\}_\omega \;//\; \{111\}_\beta$$

avec : $\langle 11\bar{2}0\rangle_\omega \;//\; \langle 110\rangle_\beta \equiv \{11\bar{2}0\}_\omega \;//\; \{110\}_\beta$

Considérons un plan $(111)_\beta$ et un plan $(0001)_\omega$, il existe six possibilités absolument identiques d'association respectant les conditions d'orientation précédentes. Comme dans le réseau cubique centré le nombre de plans {111} est égal à 4, il en résulte 4 orientations possibles et distinctes d'une particule oméga à partir d'un même cristal de phase β. Elles sont schématisées *figure 45*.

Le facteur de structure de la maille hexagonale de la phase oméga vaut :

$$F_{hk\ell} = f\,[1 + 2 \cos 2\pi \left(\frac{h + 2k}{3} + \frac{\ell}{2}\right)]$$

Nous supposons que la phase oméga est parfaitement désordonnée : f représente un facteur de diffusion atomique moyen qui tient compte des proportions respectives des deux métaux de l'alliage.

Le groupe spatial $P\frac{6}{m}mm$ ne provoque pas d'extinction spécifique, par contre, il existe des extinctions dues aux positions particulières des atomes dans la maille qui affectent les plans $(hk\ell)$ dont l'indice ℓ est pair et les sommes $2h + k$ non multiples de 3.

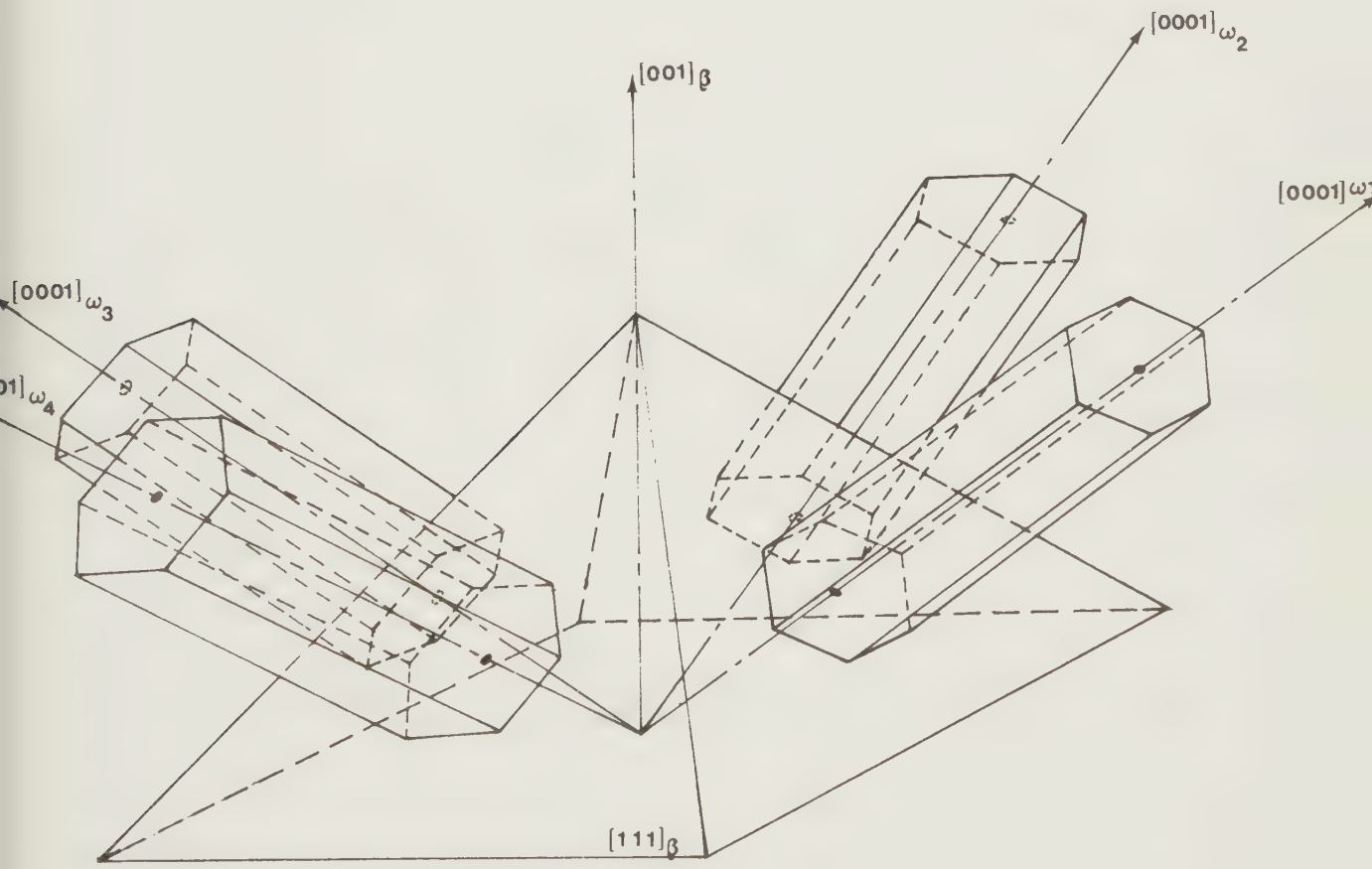


Figure 45 : *Relations d'orientation β/ω. Les quatre familles de particules oméga.*

III.2 - MAILLE RHOMBOEDRIQUE PROPOSEE PAR BAGARIATSKIY

Cette seconde proposition de structure a été déduite d'études d'alliages titane-chrome contenant 5% de chrome, refroidis lentement depuis 900°C. Le contour de la maille est identique à celui donné par SILCOCK mais les positions des atomes dans la maille sont maintenant :

$$0\ 0\ 0 \quad \text{et} \quad \pm\ 2/3\ 1/3\ \mu$$

avec : $\mu = 0{,}48 \pm 0{,}01$

Cela modifie la symétrie de la maille ainsi que le groupe spatial.

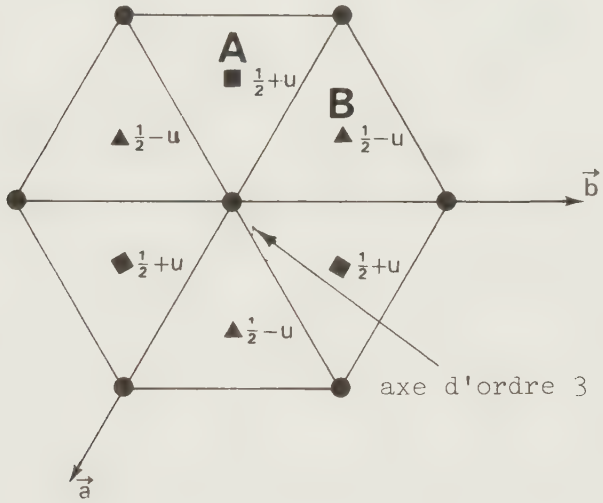


Figure 46 : *Maille rhomboédrique (axes hexagonaux) de la phase oméga. Projection selon le plan (0001).*

Les atomes A et B *(figure 46)* sont situés légèrement au-dessus ou au-dessous du plan de cote 1/2. L'axe de symétrie d'ordre 6, qui existait précédemment *(figure 43)* et qui permettait de classer la structure dans le groupe spatial $P\frac{6}{m}mm$, dégénère ici en un axe 3 ; il faut, en toute rigueur, considérer maintenant la maille rhomboédrique triple schématisée *figure 47*. Elle dérive de la maille hexagonale par le changement de repères :

$$\vec{A}_{rh} = \vec{a}_{hex} + \vec{c}_{hex} \qquad \vec{B}_{rh} = \vec{b}_{hex} + \vec{c}_{hex}$$

$$\vec{C}_{rh} = -\vec{a}_{hex} - \vec{b}_{hex} + \vec{c}_{hex}$$

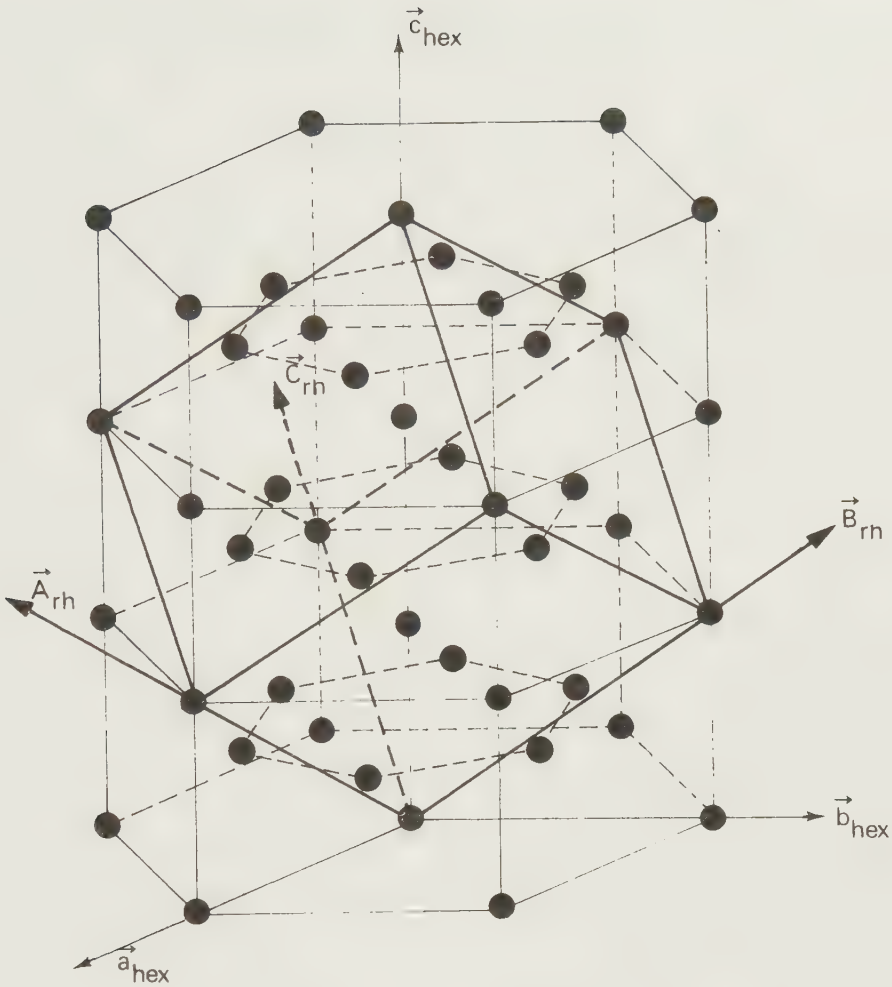


Figure 47 : *Maille rhomboédrique de la phase oméga.*

et ses paramètres A_{rh} et α_{rh} valent :

$$A_{rh} = \sqrt{a_{hex}^2 + c_{hex}^2}$$

$$\cos \alpha_{rh} = \frac{-\frac{1}{2} a_{hex}^2 + c_{hex}^2}{a_{hex}^2 + c_{hex}^2}$$

La maille rhomboédrique contient 9 atomes. La détermination du groupe spatial, qui se fait en considérant non pas les axes rhomboédriques mais les axes hexagonaux, donne $P\,\bar{3}\,m\,1$. L'atome de coordonnées 000 est en position 1a et les deux atomes $\pm$ 1/3 2/3 μ en position 2d .

Nous avons également, pour des raisons de simplicité évidente, utilisé les axes hexagonaux pour calculer le facteur de structure :

$$F_{hk\ell} = f\,[1 + 2 \cos 2\pi \left(\frac{2h + k}{3} + \mu\ell\right)]$$

Il existe des extinctions sur les plans (hkℓ) d'indice ℓ nul et de somme 2h + k non multiple de 3. D'autres extinctions peuvent se produire mais elles sont accidentelles et ne dépendent que des valeurs du paramètre μ.

III.3 - MAILLE CUBIQUE PROPOSEE PAR AUSTIN ET DOIG

AUSTIN et DOIG ont proposé une structure cubique centrée dont le paramètre est sensiblement égal à trois fois celui de la phase β. La maille qui contient 27 × 3 = 54 atomes situés en positions :

	[0 0 0	;	1/2 1/2 1/2] +		
2a	0 0 0				
8c	x x x	*avec*	x =	*0,158*	
8c	x x x		x =	*- 0,170*	
12e	x 0 0		x =	*0,340*	
24g	x x z		x =	*0,320*	z = *0,02*

appartient au groupe spatial $I\bar{4}3m$.

La projection selon le plan (001) *(figure 48)* montre qu'elle est constituée de l'empilement de 27 mailles unitaires β et que certains atomes ont subi de légers déplacements selon les directions <111>.

Il n'existe plus qu'une seule possibilité d'orientation de la phase ω sur un cristal de phase β défini par les relations :

$$\begin{cases} (001)_\omega \;//\; (001)_\beta \\ (100)_\omega \;//\; (100)_\beta \end{cases}$$

Le *Tableau II* donne les indices hkℓ, les distances interréticulaires

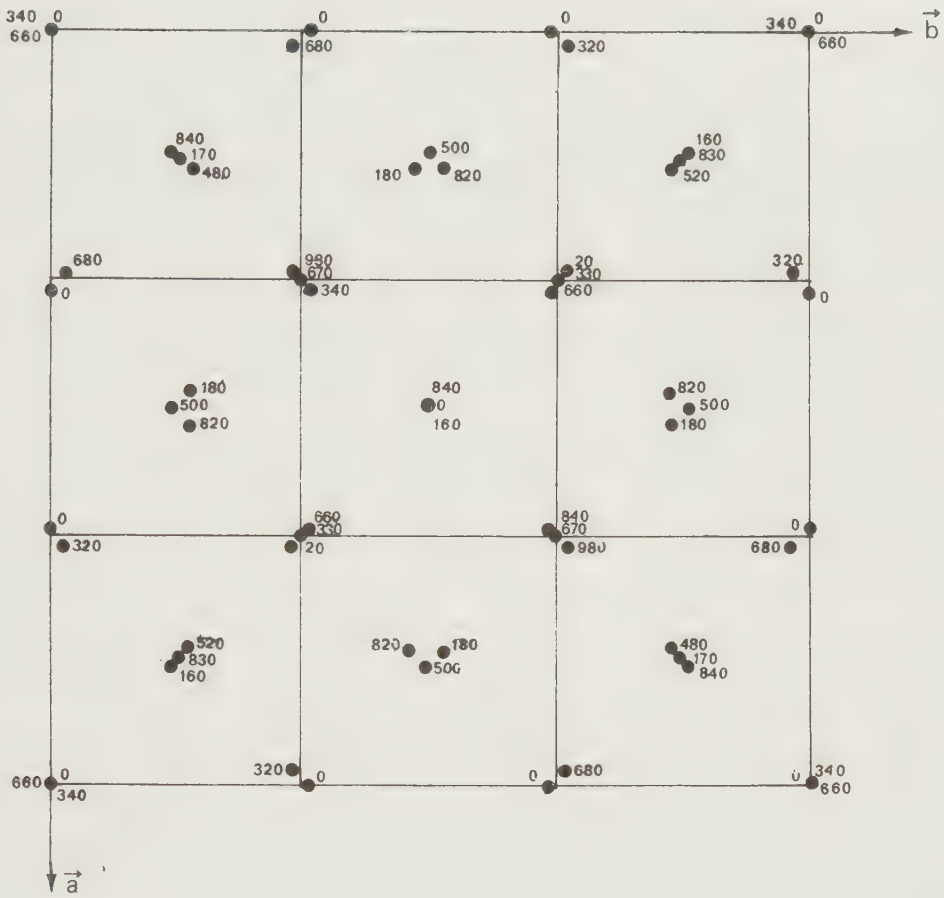


Figure 48 : *Maille triple cubique de la phase oméga. Projection selon le plan (001).*

ainsi que le facteur d'intensité qui correspondent aux trois types de structures proposées pour décrire la phase oméga. Pour la maille rhomboédrique, nous avons calculé le facteur d'intensité pour les valeurs du paramètre μ = 0,50 , 0,51 , 0,52 et 0,53. De façon à pouvoir comparer les facteurs d'intensité qui proviennent des différentes mailles, nous avons, pour chaque type de structure, donné la valeur 100 ou facteur d'intensité le plus fort.

L'examen du tableau amène plusieurs remarques :

- En première approximation, les facteurs d'intensité sont du même ordre de grandeur dans les trois mailles.

- Les réflexions de type 210, 201, 102, 120, 021 et 012 de la maille

Maille cubique triple	Maille rhomboédrique	Maille hexagonale	Distance interréticulaire	$F^2hk\ell$ Maille cubique triple	$F^2hk\ell$ Maille rhomboédrique $\mu=0,50$	$\mu=0,51$	$\mu=0,52$	$\mu=0,53$	$F^2hk\ell$ Maille hexagonale
110			6,907	0,01					
	100 010 001		5,347		0	0	0	0	
200			4,884	0,1					
112	$\bar{1}10$ $\bar{1}01$ 011	$01\bar{1}0$	3,987	0,003	0	0	0	0	0
	110 101 011		3,606		0	0	0	0	
220			3,453	0,003					
	$\bar{1}11$ $1\bar{1}1$ $11\bar{1}$		3,195		0	0	0	0	
310			3,088	0,02					
222	111	0001	2,818	1,6	11	4	1	29	11
321			2,610	0,03					
	$\bar{2}01$ $\bar{2}10$ $0\bar{2}1$ $01\bar{2}$ $1\bar{2}0$ $10\bar{2}$		2,492		0	0	0	0	
400			2,442	0,02					
411	120 201 012 102 210 021	$01\bar{1}1$	2,302	0,23	25	$\frac{88}{6}$	$\frac{96}{1}$	$\frac{61}{10}$	25
330	$\bar{2}11$ $1\bar{2}1$ $11\bar{2}$	$11\bar{2}0$	2,302	100	100	100	100	100	100
	$\bar{1}12$ $\bar{1}21$ $1\bar{1}2$ $12\bar{1}$ $2\bar{1}1$ $21\bar{1}$		2,220		0	0	0	0	
420			2,184	0,02					
332			2,082	0,1					
	211 121 112		2,022		0	0	0	0	

Tableau II : *Valeurs comparatives des distances interréticulaires et des facteurs d'intensité des mailles hexagonale, rhomboédrique et cubique triple de la phase oméga.*

rhomboédrique, qui ont même facteur d'intensité pour μ=0,50 - donc, en fait, lorsque la symétrie est hexagonale -, se scindent en deux groupes de facteurs d'intensité différents lorsque le paramètre de position atomique μ s'écarte de la valeur 0,50. Cette particularité sera utilisée pour déterminer la symétrie exacte de la phase oméga.

III.4 - VERIFICATION EXPERIMENTALE DE LA STRUCTURE DE LA PHASE OMEGA

Cette vérification expérimentale a été réalisée à l'aide d'une série de clichés de microdiffraction électronique.

. *Indexation à l'aide de la maille triple cubique*

Il est possible d'indexer tous les clichés expérimentaux à l'aide de la maille cubique, mais il existe des incompatibilités en ce qui concerne les intensités diffractées. Certaines réflexions, de facteur de structure nul ou presque nul, apparaissent très intenses sur les diagrammes. On peut montrer que le phénomène de double diffraction, très fréquent dans nos échantillons, ne peut être considéré comme seul responsable de l'apparition de ces réflexions interdites.

. *Indexation à l'aide de la maille hexagonale ou de la maille rhomboédrique*

Il existe cette fois quatre possibilités d'orientation d'une particule oméga sur un cristal de phase β. Comme les particules sont généralement de petite taille par rapport à la zone diffractante de l'échantillon, on observe sur les clichés expérimentaux la superposition du diagramme de diffraction de la matrice et des quatre diagrammes de chacune des familles de particules. L'interprétation des clichés de diffraction est un problème complexe. Pour le résoudre, nous avons construit un "*atlas*" des différents clichés de diffraction susceptibles d'être obtenus expérimentalement.

Considérons le schéma de la *figure 45*. Les quatre familles de phase oméga possèdent avec la phase β les relations :

$$(0001)_{\omega_1} \quad // \quad (111)_\beta$$
$$(0001)_{\omega_2} \quad // \quad (\bar{1}11)_\beta$$
$$(0001)_{\omega_3} \quad // \quad (\bar{1}\bar{1}1)_\beta$$
$$(0001)_{\omega_4} \quad // \quad (1\bar{1}1)_\beta$$

mais surtout, elles ont toutes une relation commune :

$$(\bar{2}021)_{\omega_{1,2,3,4}} \quad // \quad (001)_\beta$$

D'autre part, on voit que l'on peut passer d'une famille de particules à l'autre en effectuant une rotation d'ordre 4 autour de la direction $[001]_\beta$ qui est elle-même parallèle aux plans $(\bar{2}021)_{\omega_{1,2,3,4}}$. Cette normale est appelée $P_{\bar{2}021}$ sur le *schéma 49*.

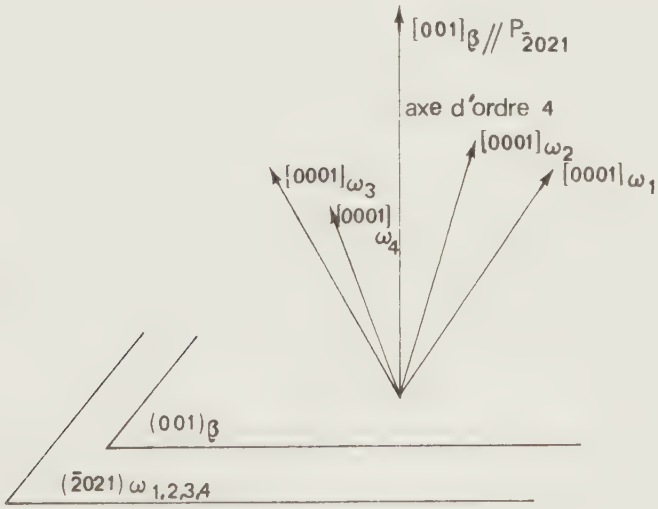


Figure 49 : *Schéma montrant le passage d'une famille de particules oméga à l'autre.*

Cette dernière considération, particulièrement intéressante, est d'une grande utilité pour la construction des diagrammes de diffraction théoriques si elle est associée aux projections stéréographiques de la façon suivante :

Soient la projection stéréographique de pôle central (001) pour la phase β et la projection stéréographique de pôle central $(\bar{2}021)$ pour la phase oméga *(figures 50 et 51)*. La superposition de ces deux stéréogrammes répond à la relation commune $(\bar{2}021)_{\omega_{1,2,3,4}}$ // $(001)_\beta$. Faisons maintenant coïncider le pôle $(0001)_\omega$ respectivement avec les pôles $(111)_\beta$, $(\bar{1}11)_\beta$, $(\bar{1}\bar{1}1)_\beta$ et $(1\bar{1}1)_\beta$ Chacune de ces coïncidences représente les relations d'orientation d'une des quatre familles de phase oméga et l'on passe d'une coïncidence à l'autre tout simplement en tournant le stéréogramme de la phase oméga d'un angle de 90°. Ce fait résulte de la symétrie d'ordre 4 que l'on a fait apparaître sur les *schémas 45 et 49*.

Sur le stéréogramme de la phase oméga, nous avons également porté les pôles qui correspondent aux plans du réseau réciproque : nous avons superposé le stéréogramme des axes. Pour la phase β, la symétrie cubique fait que les pôles des plans directs et réciproques sont confondus.

Au cours de la superposition des stéréogrammes ω et β, la coïncidence des pôles "*directs*" correspondra à un parallèlisme entre plans et la correspondance entre pôles "*réciproques*" à un parallèlisme de zone de Laüe.

Ainsi, par exemple, pour réaliser le cliché de diffraction théorique correspondant à la zone de Laüe $[101]_\beta$, on superpose les stéréogrammes comme cela a été indiqué précédemment et, pour chacune des coïncidences entre les pôles $(0001)_\omega$ et les pôles de type $\{111\}_\beta$, on relève le pôle réciproque ω qui coïncide avec le pôle $[101]_\beta$.

De cette façon, on obtient :

pour $(0001)_{\omega_1}$ // $(111)_\beta$ → pas de coïncidence simple

pour $(0001)_{\omega_2}$ // $(\bar{1}11)_\beta$ → $[101]_\beta$ // $[\bar{2}110]_{\omega_2}$ *(figure 52)*

pour $(0001)_{\omega_3}$ // $(\bar{1}\bar{1}1)_\beta$ → $[101]_\beta$ // $[\bar{1}\bar{1}20]_{\omega_3}$ *(figure 53)*

pour $(0001)_4$ // $(1\bar{1}1)$ → pas de coïncidence simple

Le cliché de diffraction théorique sera donc formé de la superposition

PROJECTION STÉRÉOGRAPHIQUE DE LA PHASE BÊTA

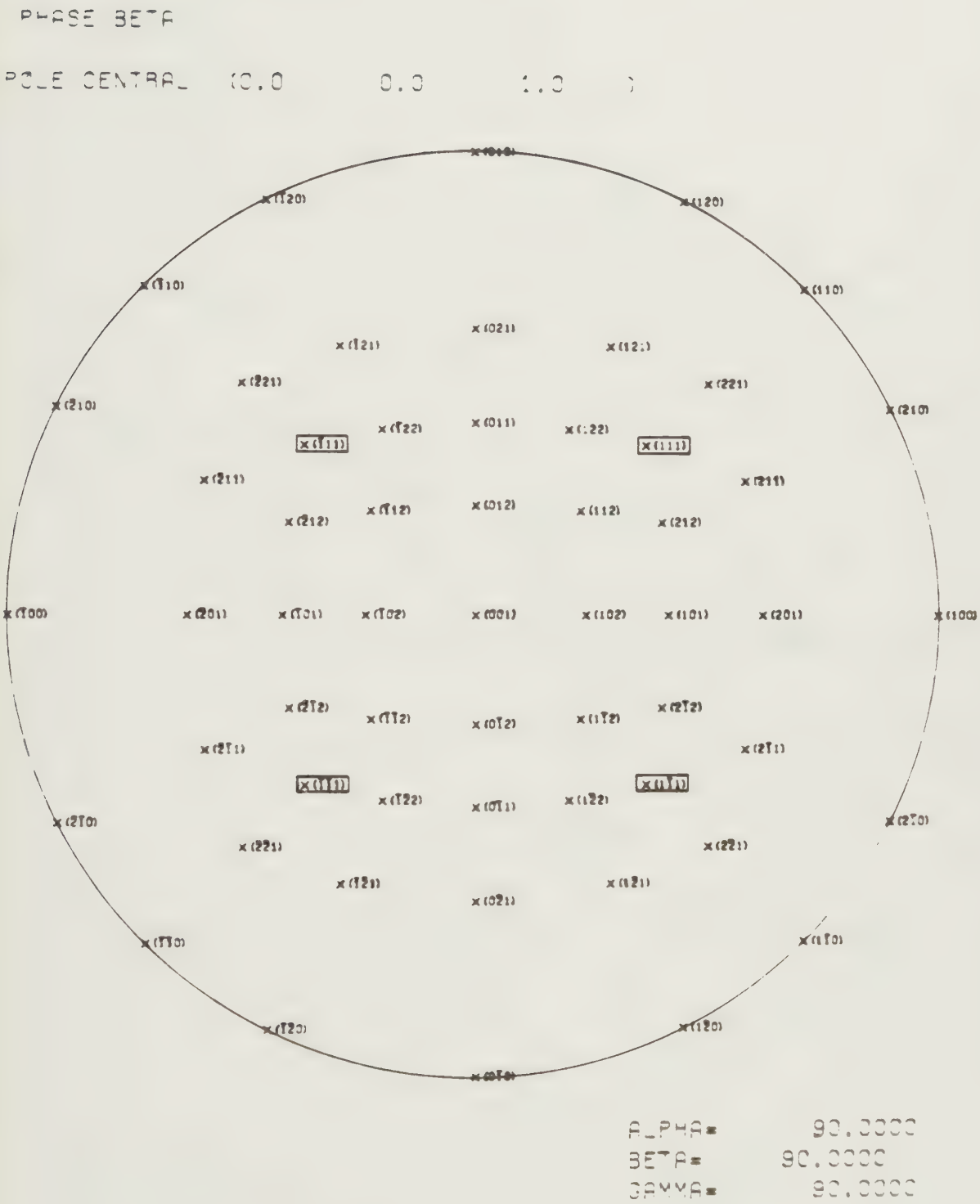


Figure 50 : *Stéréogramme de la phase bêta.*

PROJECTION STÉRÉOGRAPHIQUE DE LA PHASE OMÉGA

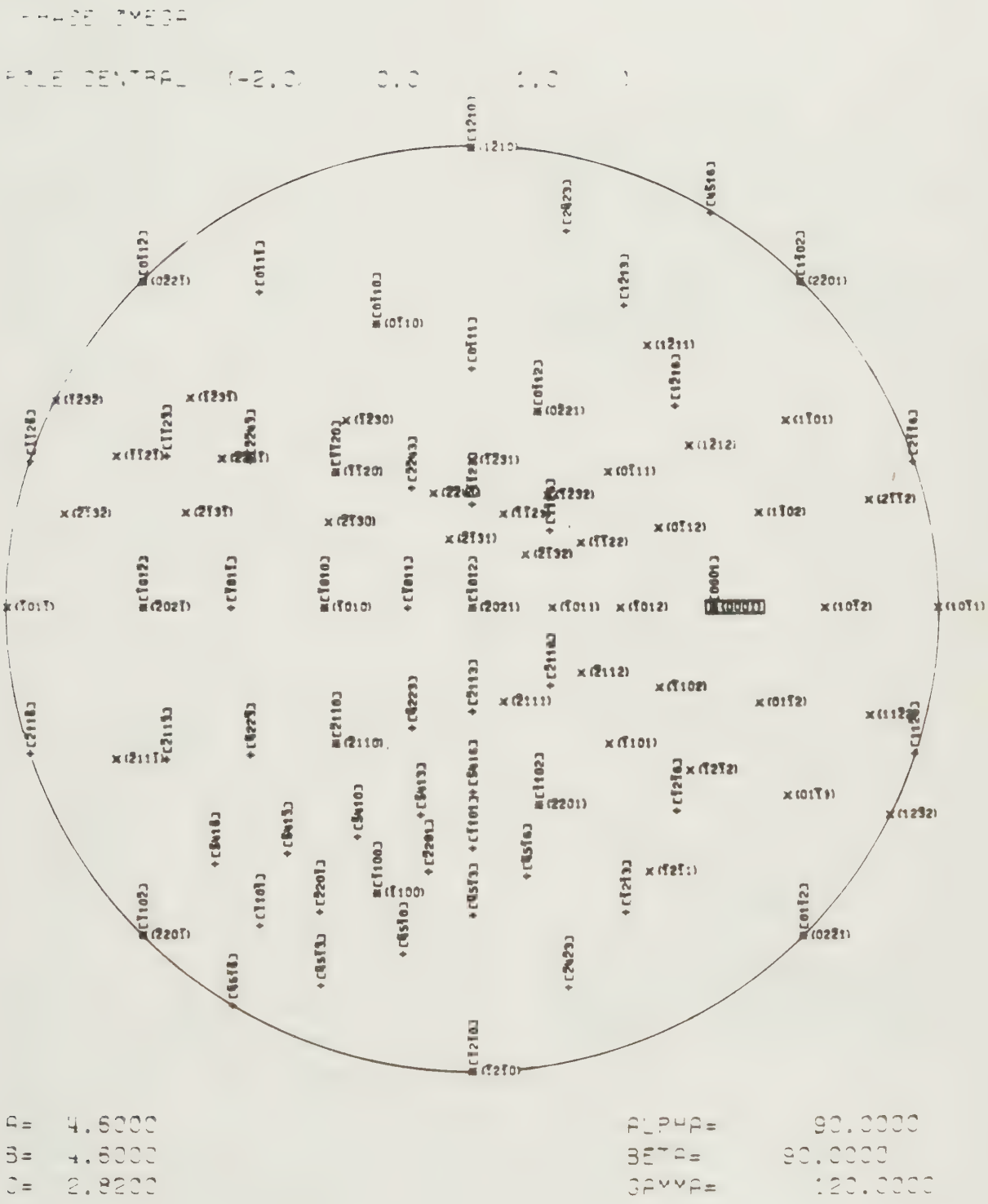


Figure 51 : *Stéréogramme de la phase oméga. Les pôles des plans du réseau direct (hkil) et les pôles du réseau réciproque [uvtw] sont présentés.*

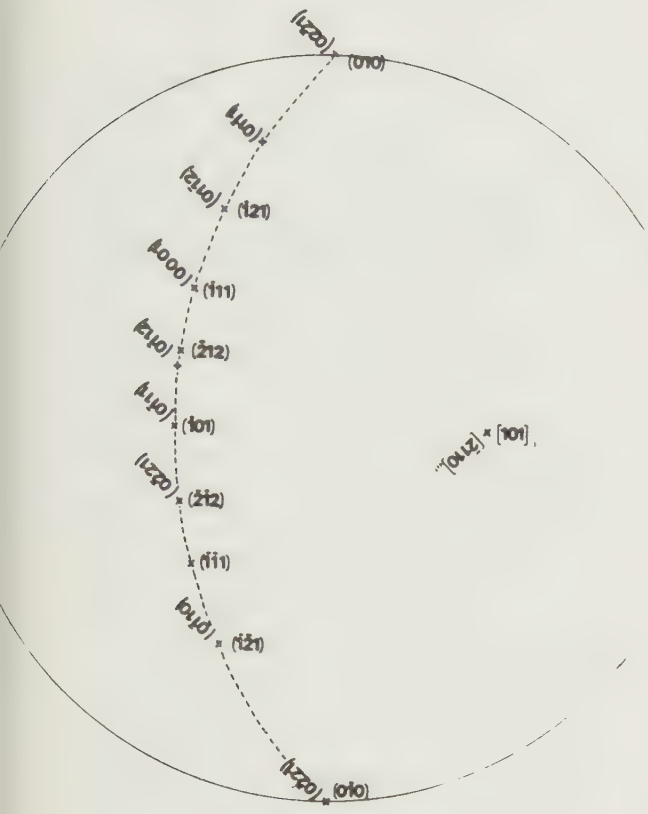


Figure 52

Superposition des stéréogrammes β (de pôle central (001)) et ω (de pôle central $(\bar{2}021)$). Coïncidence des pôles $(0001)_\omega$ et $(\bar{1}11)_\beta$ et $[101]_\beta$ et $[\bar{2}110]_\omega$. Les taches appartenant aux zones de Laüe $[101]_\beta$ et $[\bar{2}110]_\omega$ sont situées sur le grand cercle pointillé.

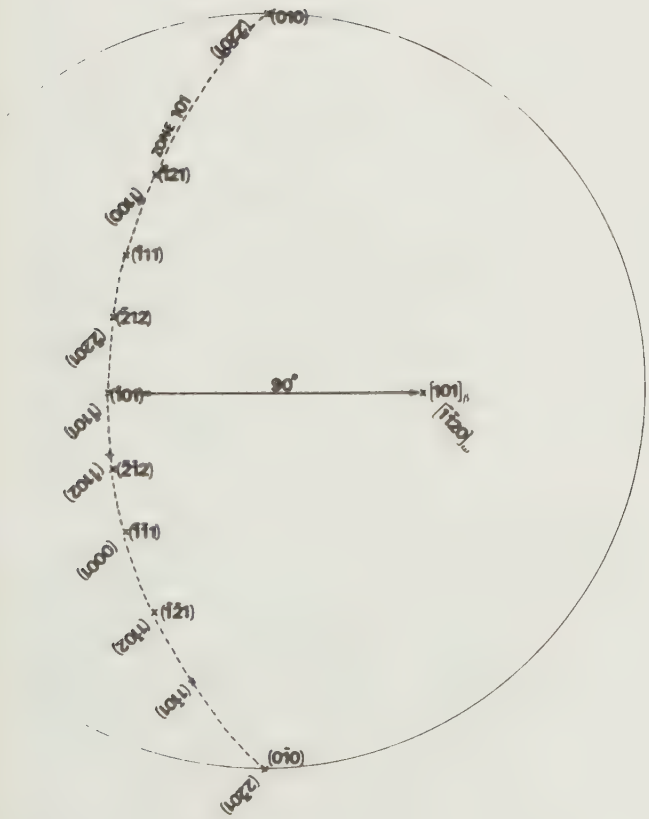


Figure 53

Superposition et stéréogrammes β et ω. Coïncidence des pôles $(0001)_\omega$ et $(\bar{1}11)_\beta$ et $[101]_\beta$ et $[\bar{1}120]_\omega$.

d'une zone de Laüe $[101]_\beta$ et des deux zones de Laüe $[\bar{2}110]_{\omega_2}$ et $[\bar{1}\bar{1}20]_{\omega_3}$. Il est représenté *figure 54 b*. Remarquons que les taches appartenant à une zone de Laüe [hkℓ], sont situées sur le grand cercle de la projection stéréographique qui passe par les pôles nord et sud et à 90° du pôle réciproque [hkℓ] *(voir figures 52 et 53)*.

Nous donnons, *figures 55 b, 56 b, 57 b*, plusieurs clichés de diffraction théoriques obtenus à l'aide de cette méthode. Ils sont parfaitement compatibles avec tous les clichés expérimentaux que nous avons obtenus à partir d'échantillons qui contiennent aussi bien des particules de phase ω athermique que des particules de phase oméga de revenu *(figures 54 a, 55 a, 56 a, 57 a)*.

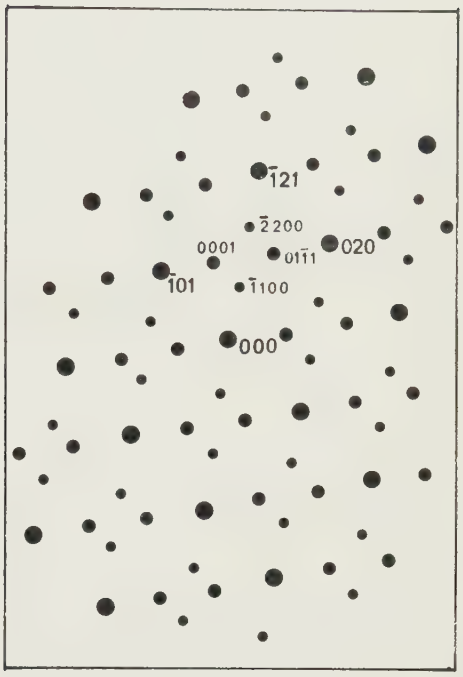
De très nombreux clichés de diffraction comportent des taches supplémentaires situées à l'emplacement de réflexions qui ont, normalement, un facteur d'intensité nul. Ces taches supplémentaires sont provoquées par la double diffraction qui se produit entre les particules oméga et la phase β car l'expérience classique en microscopie électronique, qui permet de mettre en évidence ce phénomène, donne des résultats positifs. Rappelons qu'elle consiste à faire tourner l'échantillon autour d'une rangée du réseau réciproque qui contient une tache supposée de double diffraction. Si cela est le cas, l'intensité de la tache est modifiée car les taches qui sont responsables de son existence quittent peu à peu le sphère d'Ewald.

Le problème de la compatibilité entre les modèles théoriques et les clichés expérimentaux est donc rendu plus délicat par ce phénomène parasite. Cependant, on constate que l'accord est nettement plus satisfaisant avec la maille hexagonale qu'avec la maille triple cubique d'Austin et Doig. D'ailleurs, deux autres arguments primordiaux accréditent l'hypothèse d'une maille hexagonale (ou rhomboédrique) pour la phase oméga.

Nous avons vu que la maille cubique ne permet d'envisager qu'une famille de particules, contrairement aux mailles de contour hexagonal qui permettent d'en envisager quatre. Or, les expériences en fond noir de Bragg que nous avons réalisées ont montré, sans ambiguïté, qu'il existe effectivement

(a)

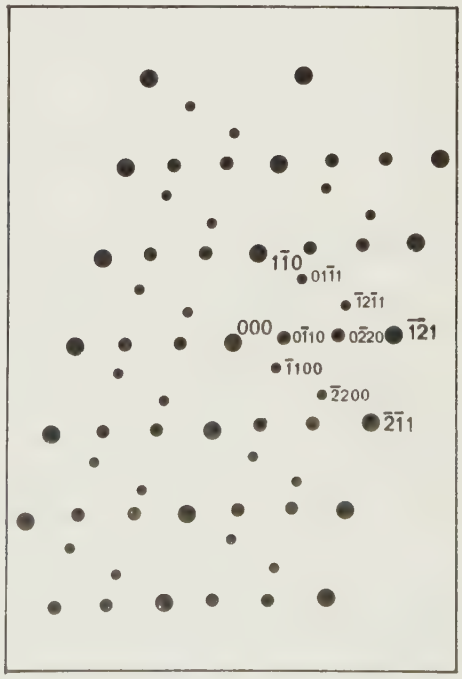
(b)



ures 54 a et b : *a - Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage Zr-20% Nb trempé dans l'eau depuis 900°C. Zone de Laüe* $[101]_\beta$.
b - Cliché de diffraction théorique. Superposition d'une zone de Laüe $[101]_\beta$ *et de deux zones* $[\bar{1}\bar{1}20]_\omega$ *et* $[\bar{2}110]_\omega$.

(a)

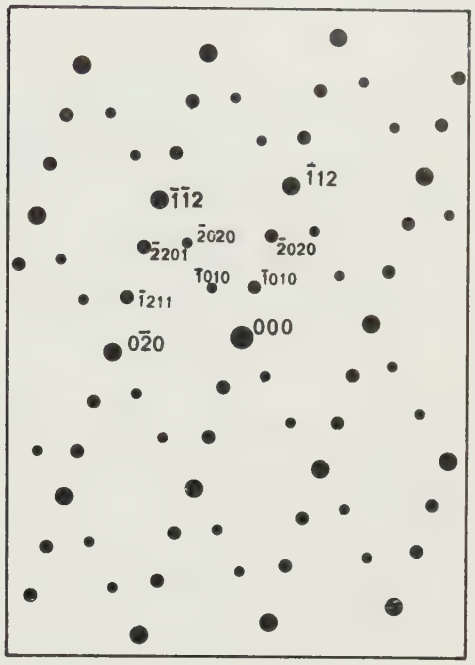
(b)



ures 55 a et b : *a - Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage titane-niobium. Zone de Laüe* $[113]_\beta$.
b - Cliché de diffraction théorique d'une zone de Laüe $[113]_\beta$.

(a)

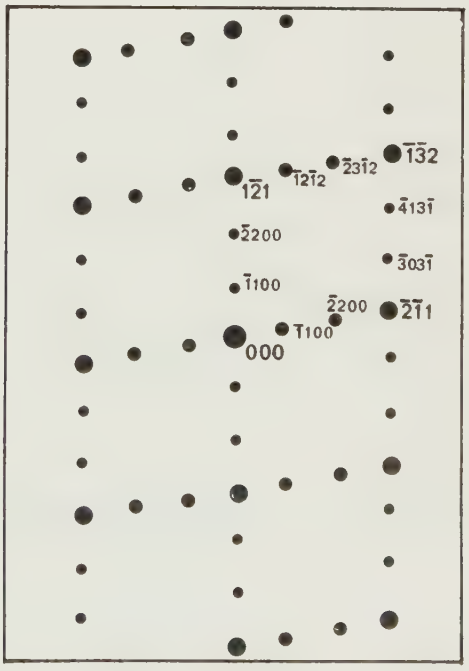
(b)



ures 56 a et b : *a - Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage titane-vanadium. Zone de Laüe* $[201]_\beta$.
b - Cliché de microdiffraction théorique d'une zone de Laüe $[201]_\beta$.

a)

(b)



ures 57 a et b : *a - Cliché de diffraction d'un alliage titane-niobium vieilli. Zone de Laüe* $[135]_\beta$.
b - Cliché de diffraction théorique d'une zone de Laüe $[135]_\beta$.

plusieurs familles de particules. Les *figures 58 a et b* illustrent ce point particulier.

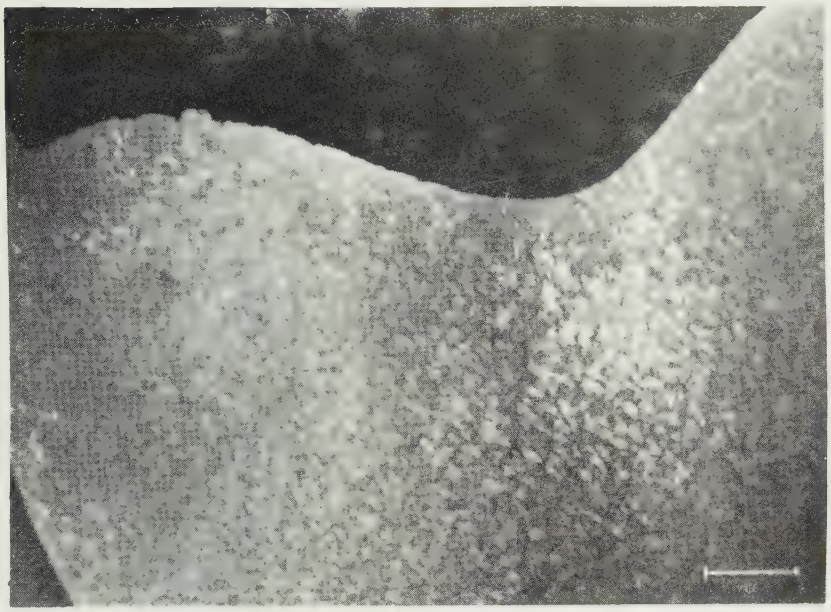
Le second argument concerne la valeur du rapport c/a. Certains auteurs ont remarqué que, dans les alliages à base de zirconium, la phase oméga est identique à celle rencontrée dans les alliages de titane, à la différence près que le rapport c/a n'est plus le rapport idéal 0,612 mais qu'il est voisin de 0,622. Dans ces conditions, il n'est plus possible d'indexer les clichés à l'aide d'une maille cubique.

Il est donc certain que le contour de la maille de la phase oméga est hexagonal. Il reste un problème important à résoudre : celui de la symétrie. La phase oméga appartient-elle à une classe de symétrie hexagonale ou rhomboédrique ? Le *tableau III* montre que, si la symétrie de la maille passe de 6 à 3, les plans d'indice $\{10\bar{1}1\}$ se séparent en deux groupes de facteurs de structure différents. Il en est de même pour les plans $\{12\bar{3}2\}$, $\{01\bar{1}2\}$, $\{12\bar{3}1\}$, $\{01\bar{1}3\}$, $\{02\bar{2}2\}$, $\{02\bar{2}1\}$ etc... Cette particularité est utilisée de la façon suivante : on examine des clichés de diffraction électronique sur lesquels se trouvent deux taches proches qui ont des indices sensibles à l'abaissement de symétrie. Si la symétrie est hexagonale, les deux taches ont le même facteur de structure et possèdent une intensité identique ; si la symétrie est rhomboédrique, les intensités des deux taches sont différentes. Malheureusement, il n'existe que très peu de clichés qui permettent d'observer ces variations d'intensité. Seules, les zones de Laüe $[110]_\beta$ $[113]_\beta$ et $[132]_\beta$ possèdent des taches qui répondent aux conditions précédentes, mais celles-ci sont d'indices de Miller élevés et elles sont situées loin de la tache centrale dans une zone où la courbure de la sphère d'Ewald devient sensible et peut affecter les intensités diffractées. Pour cette raison, il est nécessaire de n'examiner que des taches très proches l'une de l'autre et de ne considérer que les clichés peu perturbés par le phénomène parasite de double diffraction.

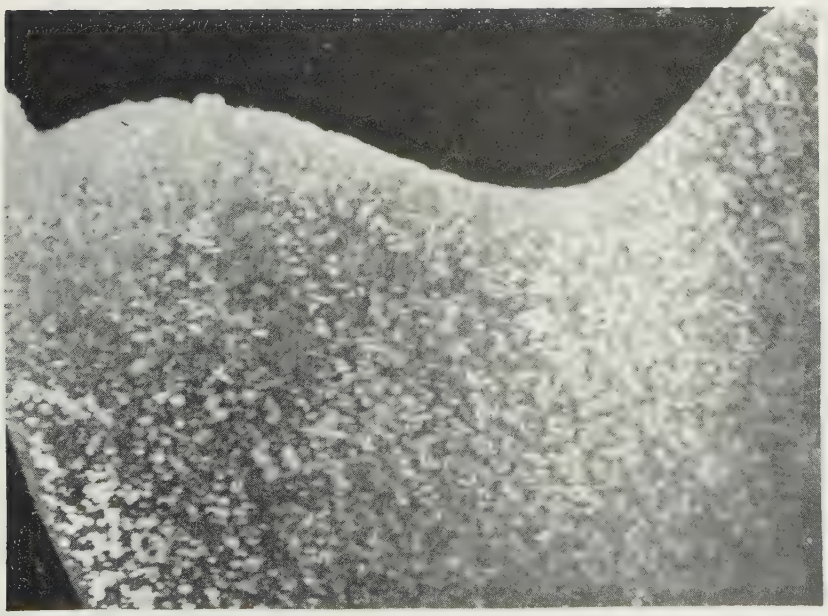
Les *figures 59 b et 60 b* montrent les taches que nous avons prises en considération.

PHASE OMÉGA - MICROGRAPHIES ÉLECTRONIQUES

EN FOND NOIR DE BRAGG

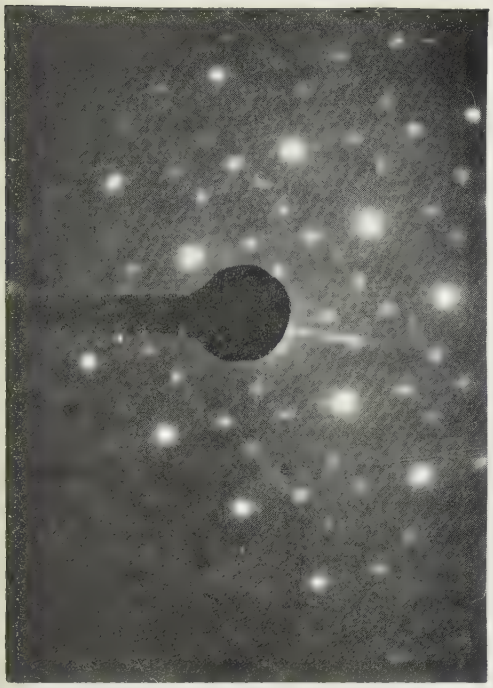


(a)

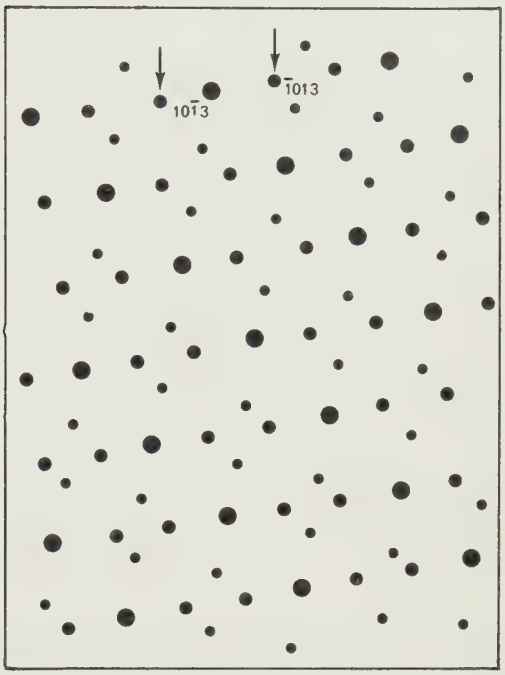


(b)

Figures 58 a et b : *Micrographies électroniques en fond noir de Bragg mettant en évidence deux familles de particules oméga.*

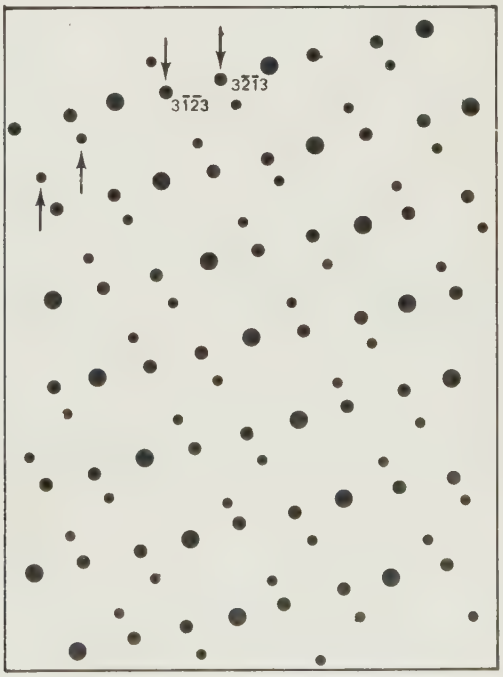


(b)



res 59 a et b : *a - Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage zirconium-niobium trempé dans l'eau depuis 900°C. Zone de Laüe* $[110]_\beta$. *Les taches* $\bar{1}013$ *et* $10\bar{1}3$ *ont des intensités différentes.*
b - Interprétation du cliché expérimental.

(b)



res 60 a et b : *a - Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage titane-niobium vieilli. Zone de Laüe* $[113]_\beta$. *Les taches* $3\bar{2}13$ *et* $3\bar{1}23$ *ont une intensité identique.*
b - Interprétation du cliché expérimental.

D'après l'examen de très nombreux clichés expérimentaux, il semble qu'on observe, comme cela est le cas sur la *figure 59 a*, une différence d'intensité marquée avec les particules de phase oméga athermique et peu ou pas de différence avec les particules de phase oméga isothermique *(figure 60 a)*.

La symétrie de la phase oméga athermique serait donc rhomboédrique et celle de la phase oméga de revenu hexagonale.

La consultation du *tableau III*, dans lequel nous donnons les principales caractéristiques des phases oméga obtenues par différents auteurs, montre que notre conclusion est satisfaisante.

Auteurs	Alliage	Traitement thermique	Phase oméga obtenue	Rap. c/a	Symétrie	Valeur du paramètre μ
SILCOCK (19)	Ti V	Alliage vieilli	oméga vieillie	0,613	hexagonale	
BAGARIATSKIY (20)	Ti Cr	Refroid. lent	?	0,613	rhomboédrique	μ = 0,48
SILCOCK (22)	Ti 16 V	Alliage vieilli	oméga vieillie	0,613	hexagonale	
"	Ti 29 V	"	"	0,613	hexagonale	
"	Ti 13 Mo	"	"	0,613	hexagonale	
"	Ti 13 Cr	"	"	0,613	hexagonale	
YAKEL (23)	Zr 15 Nb	Alliage trempé	oméga athermique		rhomboédrique	μ = 0,45
"	Zr 15 Nb	Alliage vieilli	oméga vieillie		hexagonale	
HATT (24)	Zr 7 V	Alliage vieilli	oméga vieillie	0,622	hexagonale	
"	Zr 8 Nb	Alliage vieilli	oméga vieillie	0,622	hexagonale	
HATT		Alliage trempé	oméga athermique		rhomboédrique	μ << 0,5

Tableau III

Principales caractéristiques des phases oméga mises en évidence par différents Auteurs.

SASS (25) suggère une variation de la symétrie de la phase oméga avec le taux en élément d'alliage. La symétrie, hexagonale pour les faibles teneurs, deviendrait rhomboédrique lorsque la composition de l'alliage croît.

III.5 - ORDRE A GRANDE DISTANCE DANS LA PHASE OMEGA

Dans tout ce qui précède, nous avons supposé que la phase oméga possède une structure totalement désordonnée. Or, un ordre quelconque dans la maille provoque l'apparition de réflexions supplémentaires appelées réflexions de surstructure dont l'intensité dépend essentiellement de la différence entre les facteurs de diffusion atomique des deux éléments constituant la phase.

Pour avoir un ordre de grandeur de l'intensité d'éventuelles réflexions de surstructures, nous avons envisagé pour la phase oméga deux types de structures ordonnées :

. *Structure ordonnée I*

Il s'agit de la structure ordonnée la plus simple que l'on puisse concevoir. Elle est schématisée *figure 61*.

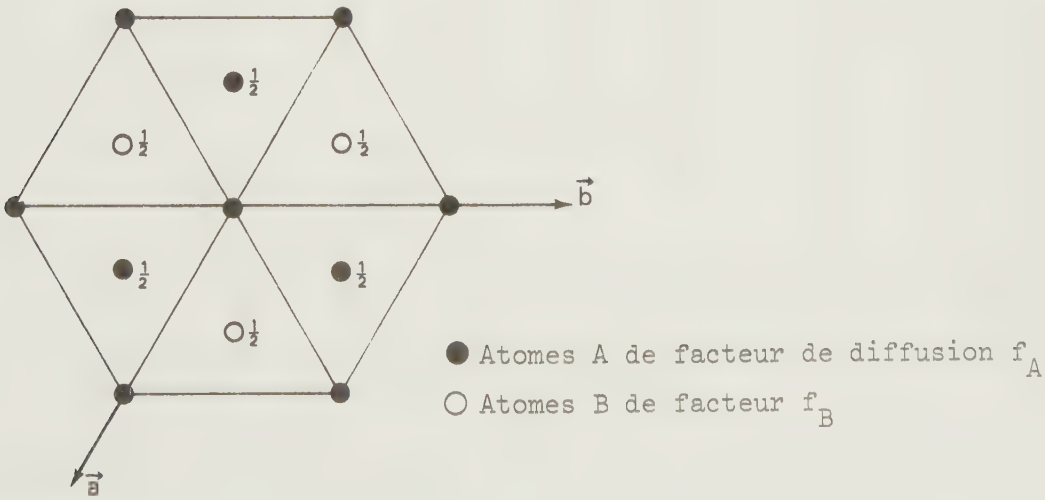


Figure 61 : *Maille de la structure ordonnée I - Projection selon le plan (001)*

Les atomes de titane sont sur les sites A et ceux de l'élément d'alliage sur les sites B. Le contour de la maille reste hexagonal, mais la symétrie devient rhomboédrique. Le facteur de structure qui vaut :

$$F_{hk\ell} = f_A \left[1 + \exp. 2\pi i \left(\frac{2h + k}{3} + \frac{\ell}{2}\right)\right] + f_B \left[\exp. 2\pi i \left(\frac{h + 2k}{3} + \frac{\ell}{2}\right)\right]$$

et les facteurs d'intensité correspondants ont été calculés pour différents types d'alliages et sont donnés dans le *tableau IV*.

dices hkiℓ)	$f_A = f_B$ structure désordonnée	Ti-V f_A=22 f_B=23	Ti-Nb/Ti-Mo f_A=22 f_B=41	Ti-Ta f_A=22 f_B=73	Ordre par lacune f_A=22 f_B=0		Ti-V μ= 0,45
$01\bar{1}0$	0	0,02	5	19	25	SS	0,02
0001	11	11	23	39	0	F	10
$01\bar{1}1$	44	44	43	49	75	F	22
$1\bar{2}0$	100	100	100	100	100	F	100
$02\bar{2}0$	0	0,02	5	19	25	SS	0,02
$1\bar{2}1$	11	11	23	39	0	F	10
$02\bar{2}1$	44	44	43	49	75	F	68
$2\bar{3}0$	0	0,02	5	19	25	SS	0,02
0002	100	100	100	100	100	F	76
$01\bar{1}2$	0	0,02	5	19	25	SS	16
$2\bar{3}1$	44	44	43	49	75	F	22
$03\bar{3}0$	100	100	100	100	100	F	100
$1\bar{2}2$	100	100	100	100	100	F	76
$03\bar{3}1$	11	11	23	39	0	F	10
$02\bar{2}2$	0	0,02	5	19	25	SS	8
$2\bar{4}0$	100	100	100	100	100	F	100
$3\bar{4}0$	0	0,02	5	19	25	SS	0,02

Tableau IV : Valeurs des facteurs d'intensité pour différents alliages susceptibles de cristalliser selon la maille ordonnée I.

Nous avons considéré f_A et f_B constants et égaux aux numéros atomiques des éléments A et B car un ordre de grandeur des intensités diffractées est suffisant.

Les raies de surstructure notées SS ont une intensité suffisamment importante dans les alliages titane-niobium, titane-molybdène et titane-tantale pour que l'on puisse espérer les mettre en évidence expérimentalement si elles existent. Ce n'est pas le cas pour l'alliage titane-vanadium. Dans la sixième colonne du tableau, nous donnons les facteurs d'intensité qui correspondent à une structure ordonnée de type lacunaire. Dans ce type de structure, les sites A sont occupés indifféremment par des atomes des deux éléments constituant l'alliage et les sites B, par une lacune qui possède donc un facteur de diffusion atomique nul. Les raies de surstructure ainsi générées sont relativement intenses.

La structure ordonnée I contient un atome de niobium (ou une lacune) pour deux atomes de titane, ce qui correspond au composé Ti_2Nb et à une composition chimique bien définie de 33 % en atome de niobium. Cette teneur est beaucoup trop importante pour représenter de façon correcte la réalité. La phase oméga isothermique a une composition qui dépend de la nature de l'alliage mais qui est toujours comprise entre 4 et 15 % *(voir tableau V)* et la phase oméga athermique, qui possède la même composition que la phase β dont elle dérive, se forme dans un domaine étendu de composition qui peut être très éloigné de la valeur 33 %.

Alliage	Composition at.% selon Hickman (26)	selon Vanderpuye(27)
Ti V	13,8 ± 0,3	12 à 15 à 400°C
Ti Cr	6,5 ± 0,2	8 à 9 à 400°C
Ti Mn	5,1 ± 0,2	∿ 5 à 400°C
Ti Fe	4,3 ± 0,2	∿ 4 à 400°C
Ti Nb	9 ± 2	
Ti Mo	4,3 ± 0,4	
Zi Nb		10 à 11 à 400°C

Tableau V : Composition des phases oméga dans différents alliages.

Nous avons donc envisagé un second type de phase ordonnée qui se rapproche plus des compositions réelles puisqu'il ne contient que 5,5 at.% d'élément d'alliage.

. *Structure ordonnée II*

La structure ordonnée II possède une maille de symétrie hexagonale *(figure 62 a et b)* dont les paramètres sont reliés à ceux de la maille oméga par : $A = a\sqrt{3}$ $C = 2\ c$

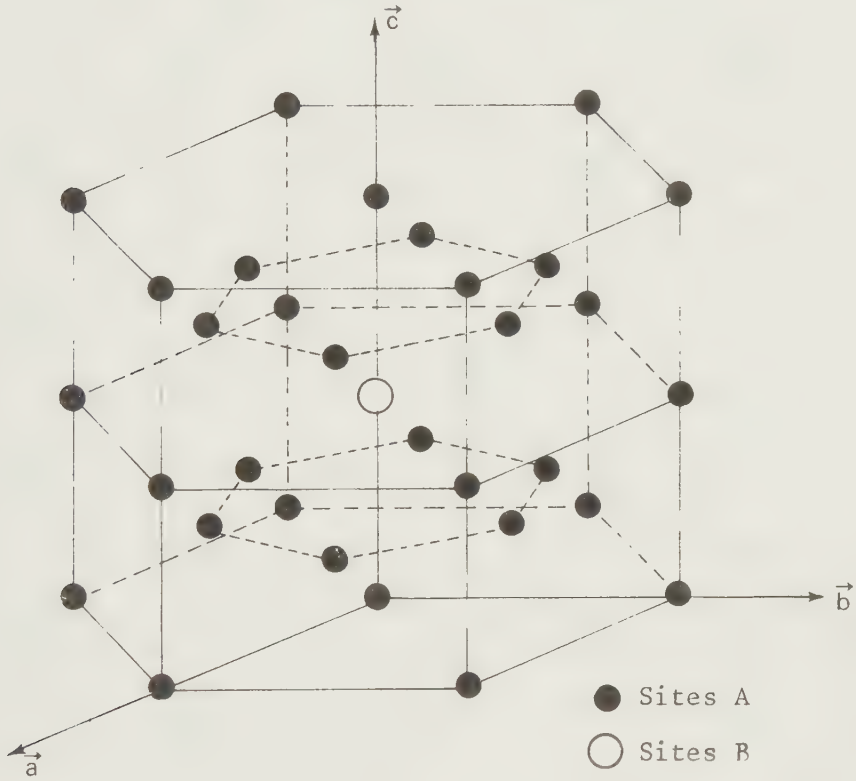


Figure 62 a : *Maille hexagonale de la structure ordonnée II.*

Nous avons calculé les facteurs d'intensité dans le cas où les sites A sont occupés par des atomes de titane et les sites B par des atomes de niobium ou par des lacunes. Les résultats sont rassemblés dans le *tableau VI*.

Toutes les réflexions de surstructure ont une intensité très faible qu'il sera difficile de mettre en évidence expérimentalement. Il en sera de même pour toutes les autres structures ordonnées que l'on peut envisager et qui contiennent peu d'éléments d'alliage ou de lacunes.

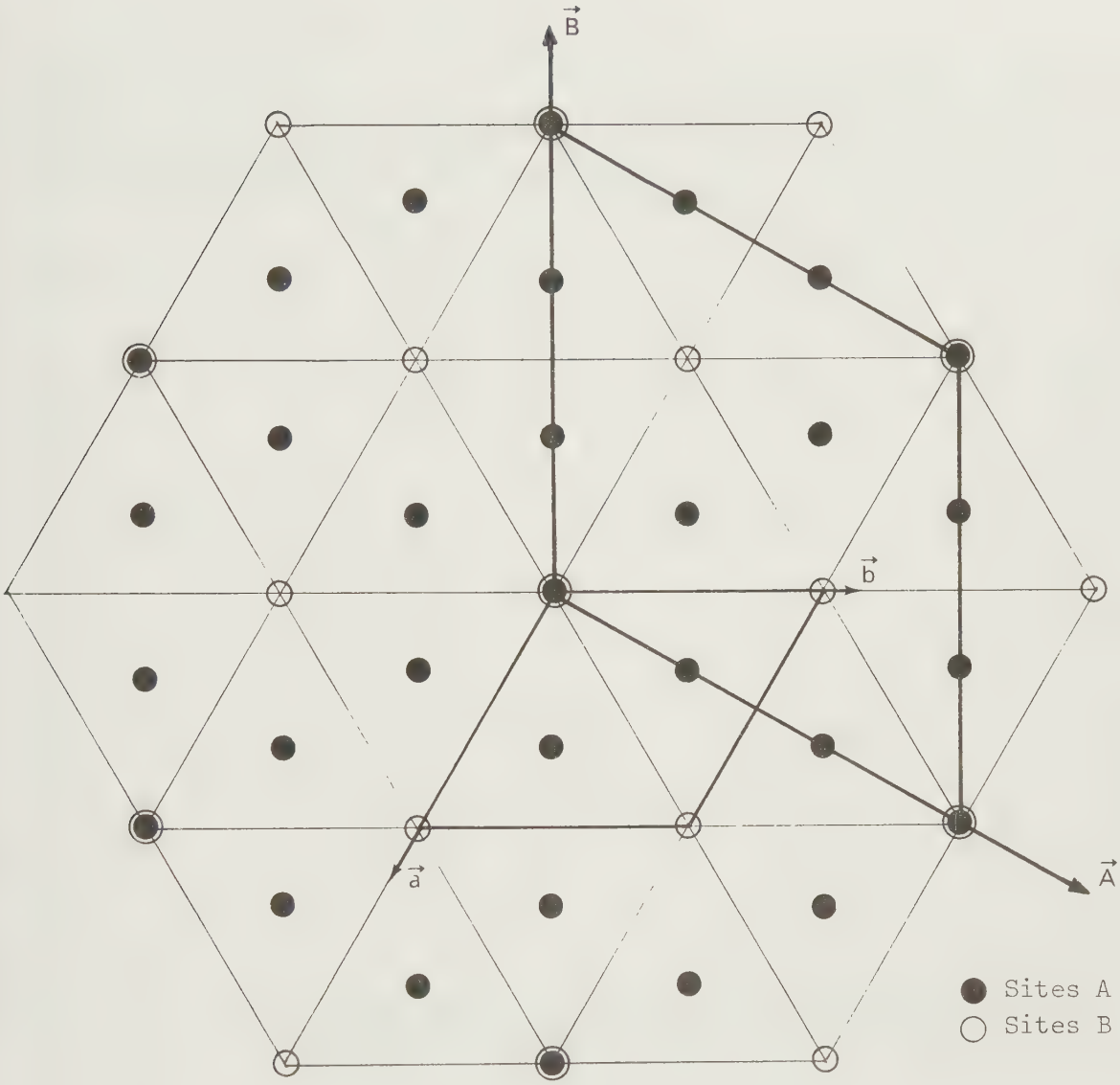


Figure 62 b : *Projection selon le plan (0001).*

. *Mise en évidence des réflexions de surstructure*

Lorsque l'on veut mettre en évidence par diffraction électronique les réflexions de surstructure, on est gêné par la présence parasite de taches supplémentaires dues à la double diffraction et qui sont situées exactement aux endroits où pourraient se trouver les taches de surstructure. MICHEL et GANTOIS ont montré qu'il existait cependant un moyen de contourner

Indice maille ordonnée II	Indice corresp. maille désordonnée	Distance interréticul.	Facteur d'intensité maille désordonnée	Fact. d'int. maille ord. $f_A=22$ $f_B=41$	Fact. d'int. maille ord. $f_A=22$ $f_B=0$	
$01\bar{1}0$		6,89		0,2	0,3	SS
0001		5,64		0,2	0,3	SS
$01\bar{1}1$		4,36		0,2	0,3	SS
$11\bar{2}0$	$10\bar{1}0$	3,98	0	0,2	0,3	SS
$02\bar{2}0$		3,44		0,2	0,3	SS
$11\bar{2}0$		3,25		0,2	0,3	SS
$02\bar{2}1$		2,94		0,2	0,3	SS
0002	0001	2,82	11	7	16	F
$01\bar{1}2$		2,61		0,2	0,3	SS
$12\bar{3}0$		2,60		0,2	0,3	SS
$12\bar{3}1$		2,36		0,2	0,3	SS
$11\bar{2}2$	$01\bar{1}1$	2,30	44	46	41	F
$03\bar{3}0$	$11\bar{2}0$	2,29	100	100	100	F
$02\bar{2}2$		2,18		0,2	0,3	SS
$03\bar{3}1$		2,12		0,2	0,3	SS
$22\bar{4}0$	$02\bar{2}0$	1,99	0	0,2	0,3	SS

Tableau VI : Valeurs des facteurs d'intensité pour différents alliages susceptibles de cristalliser selon la maille ordonnée II.

cette difficulté en considérant la zone de Laüe particulière $[111]_\beta$. Si la structure de la phase oméga est parfaitement désordonnée, cette zone de Laüe apparaît sous la forme schématisée *figure 63*. Toutes les taches dues aux particules oméga coïncident parfaitement avec celles de la phase β.

Si, par contre, elle est ordonnée on obtient la *figure 64*, les taches de surstructure ne peuvent en aucun cas être provoquées par la double diffraction.

Si on réussit à mettre en évidence expérimentalement les taches $(10\bar{1}0)$, $(20\bar{2}0)$ et $(12\bar{3}0)$ sur une zone de Laüe $[111]_\beta$, on pourra

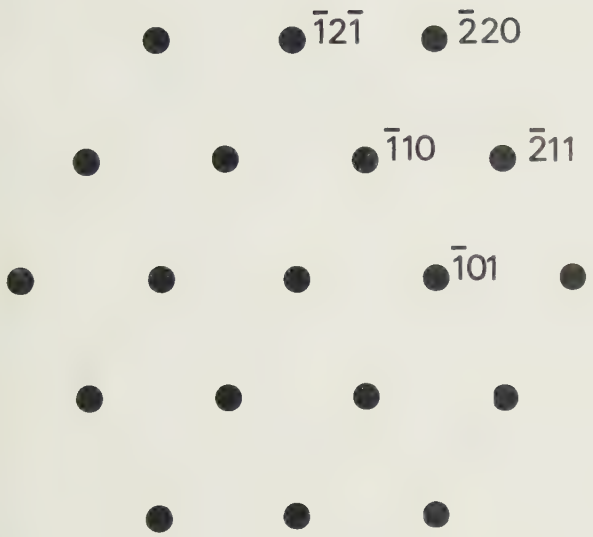


Figure 63 : *Zone de Laüe [111]$_\beta$. La phase oméga est entièrement désordonnée.*

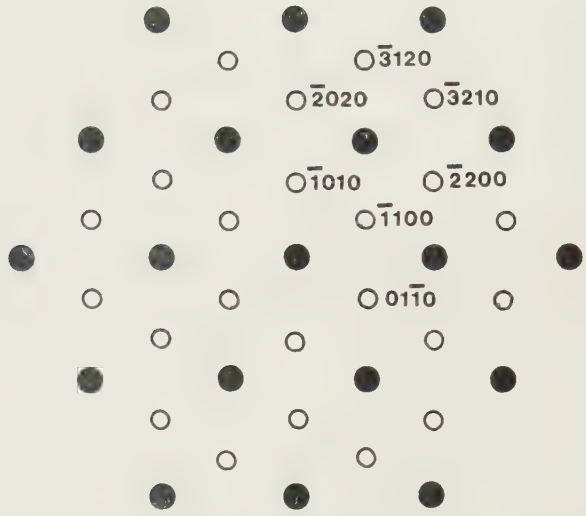


Figure 64 : *Zone de Laüe [111]$_\beta$. La phase oméga est ordonnée.*

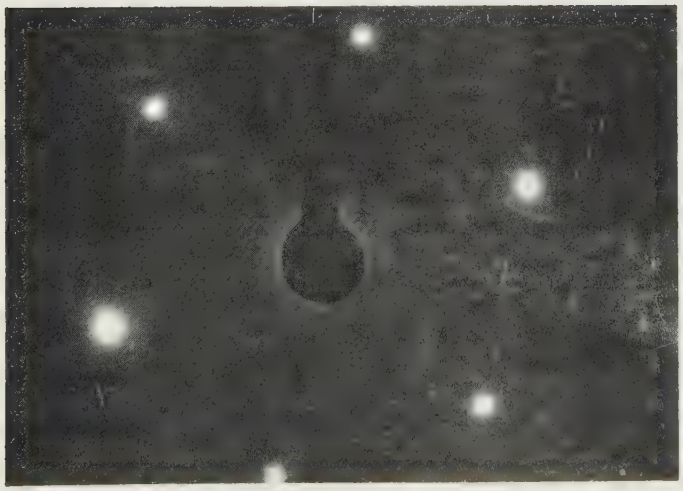


Figure 65 : *Cliché de microdiffraction électronique. Zone de Laüe [111]$_\beta$. Absence de réflexions de surstructure.*

affirmer, sans ambiguïté, que la phase oméga est ordonnée. Dans le cas contraire, il subsistera un très léger doute dû à la très faible intensité de certaines raies de surstructure qui pourraient, éventuellement, passer inaperçues.

Nous n'avons jamais observé aucune tache de surstructure parmi les très nombreux clichés de diffraction que nous avons examinés et qui représentaient la zone de Laüe $[111]_\beta$ *(figure 65)*.

MICHEL (28) a remarqué la présence d'un anneau de *"surstructure"* $(10\bar{1}0)$ sur un cliché de microdiffraction électronique d'un échantillon d'alliage titane-fer laminé qui contenait des particules de phase oméga vieillie.

SILCOCK (22) a également observé par diffraction des rayons X l'existence d'une très faible raie $(10\bar{1}0)$ et SASS (29) a, semble-t-il, mis en évidence sur une zone de Laüe $[111]_\beta$ des taches de surstructure dans un alliage titane-niobium. Pour bien prouver que ces taches sont effectivement des taches de surstructure provenant des particules oméga, il a tenté de réaliser des expériences en fond noir de Bragg en utilisant ces taches de surstructure. Il n'y est jamais parvenu et il attribue ces échecs à la trop faible intensité des réflexions employées. Il suggère que la phase oméga est ordonnée mais qu'il existe, en plus, un déplacement des atomes situés dans le plan de cote 1/2, car l'ordre seul n'est pas suffisant pour provoquer l'apparition de raies de surstructure dans les alliages titane-vanadium *(voir tableau III, colonne 3)*. Nous avons calculé les facteurs d'intensité qui correspondent à cette hypothèse Ils sont donnés dans le *tableau IV colonne 8*. Nous montrons que le déplacement des atomes, légèrement au-dessus ou au-dessous du plan de cote 1/2, ne modifie en rien le facteur d'intensité des réflexions de surstructure $(1\bar{1}00)$ $(2\bar{2}00)$ et $(12\bar{3}0)$ présentes sur une zone de Laüe $[111]_\beta$.

Signalons qu'une phase de type *"oméga"* a été mise en évidence dans les alliages cuivre-étain par WANDERMEULEN et DERUYTTERE (3). Ces auteurs présentent une zone de Laüe $[111]_\beta$ qui comporte des taches de surstructure $(10\bar{1}0)$ très intenses.

III.6 - ORDRE A COURTE DISTANCE - DIFFUSION DES RAYONS X - SPECTROMETRIE MOSSBAUER

Nous avons réalisé plusieurs expériences de diffusion de rayons X sur les alliages titane-molybdène et titane-niobium en vue de rechercher si il existe dans la phase β , avant la formation de la phase oméga, une tendance à l'ordre à courte distance ou, au contraire, une tendance à la formation de ségrégations.

Nous avons examiné tout particulièrement deux alliages titane-molybdène, de composition 14 et 17 %. Les échantillons se présentent sous la forme de petites plaquettes qui ont subi une trempe dans l'eau depuis le domaine β de haute température. Les alliages sont donc constitués, à température ambiante, de phase β retenue et d'une faible quantité de phase oméga athermique. Les clichés de diffraction électronique correspondants font, en effet, apparaître des lignes de diffusion légèrement renforcées en certains endroits par les taches dues à la phase oméga athermique.

Les mesures d'intensité diffusée des rayons X sont réalisées à l'aide d'un montage Bragg-Brentano dans le domaine angulaire 7 à 20°. Les courbes obtenues *(figure 66)* présentent un maximum d'intensité aux alentours de 10 - 11° et sont caractéristiques d'une tendance à l'ordre à courte distance. D'ailleurs, la position du maximum d'intensité est compatible avec celle déterminée à partir de calculs de simulation.

L'intensité diffusée mesurée est faible car les facteurs de diffusion atomique du titane et du molybdène ne sont pas très différents et le terme $C_{Ti}.C_{Mo}$ qui intervient dans la relation générale donnant l'intensité diffusée est faible (C_{Ti} et C_{Mo} sont les concentrations atomiques). Pour cette raison, nous n'avons pas réalisé d'études quantitatives et nous n'avons pas déterminé la valeur des paramètres d'ordre à courte distance.

Dans le cas des alliages titane-niobium, il est impossible de faire de telles mesures à température ambiante, car on est toujours gêné par la présence de martensite α". Néanmoins, nous avons fait quelques mesures directement à haute température dans le domaine β. L'alliage est chauffé sous

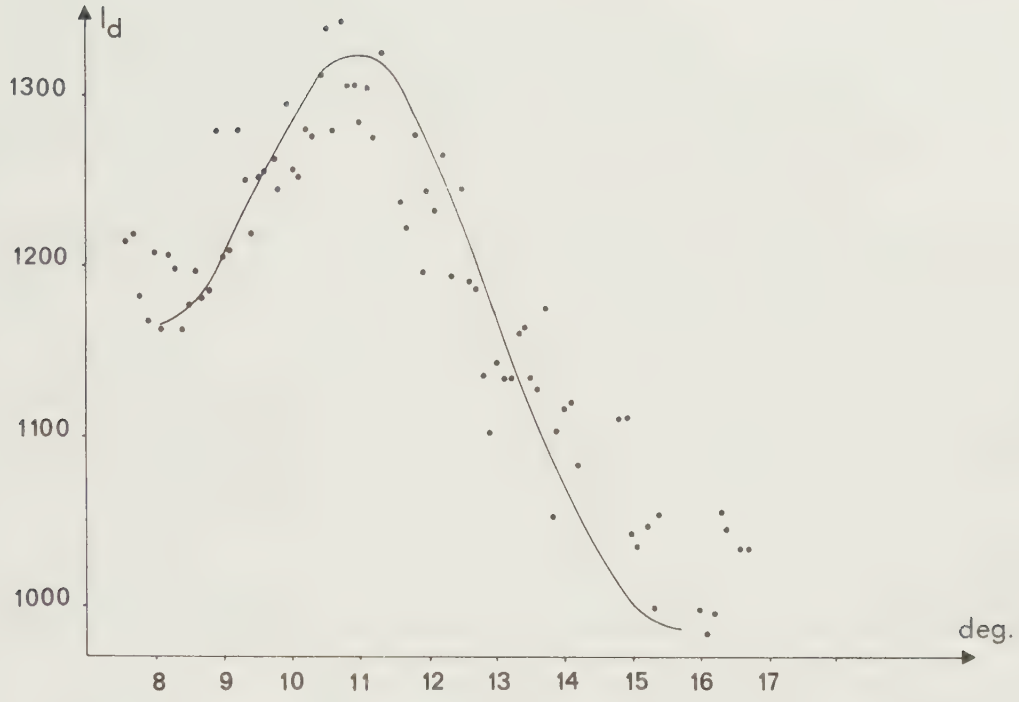


Figure 66 : *Courbe d'intensité du rayonnement X diffusé par un alliage titane-molybdène contenant 14 % en poids de molybdène.*

vide moléculaire dans une chambre de diffraction à haute température, montée directement sur la platine du goniomètre à compteur. Lorsque l'alliage se trouve en structure monophasée β, c'est-à-dire aux environs de 800°C, on enregistre la courbe d'intensité diffusée. Comme dans le cas des alliages titane-molybdène, les courbes révèlent une tendance à l'ordre à courte distance.

Nous avons également soumis plusieurs échantillons à une analyse par spectrométrie Mössbauer, dans l'espoir d'obtenir, à l'aide de cette technique, quelques renseignements nouveaux sur la transformation $\beta \rightarrow \omega$. Nous avons profité du fait que l'alliage titane-fer est bien adapté à une telle étude. Toutefois, dans le domaine de composition dans lequel la phase oméga se forme, il ne renferme qu'une trop faible quantité de fer et sa teneur en isotope 57 du fer n'est pas suffisante. Nous avons dû élaborer des alliages enrichis en isotope 57.

Les échantillons se présentent sous forme de fines feuilles, d'environ

30 μ d'épaisseur, obtenues par laminage à froid. Nous avons préféré utiliser de tels échantillons plutôt que des poudres qui sont plus faciles à préparer, mais qui ont le défaut de mal supporter les traitements thermiques et, surtout, les trempes brutales.

Nous présentons *figure 67* plusieurs spectres d'un alliage de titane qui contient 9 % de fer et qui a subi les traitements thermiques suivants :

- *spectre n° 1* : Maintien d'une demi-heure à 900°C, suivi d'une trempe dans de l'huile. Une analyse par diffraction des électrons montre que l'échantillon est alors constitué de phase oméga athermique et de phase β résiduelle. Les lignes de diffusion sont très importantes.

- *spectre n° 2* : Maintien d'une demi-heure à 900°C, suivi cette fois d'un refroidissement rapide. On observe les mêmes structures que précédemment.

- *spectre n° 3* : Mêmes traitements thermiques que ci-dessus et maintien supplémentaire de deux heures à 375°C. On a alors formé des particules de phase oméga isothermique bien développées.

- *spectre n° 4* : L'alliage a subi un traitement thermique supplémentaire de 6 heures à 475°C qui a eu pour but de faire disparaître la phase oméga et de faire apparaître la phase d'équilibre α.

L'examen de la *figure 67* montre que ces traitements thermiques ont peu ou pas d'influence sur l'allure des spectres. En particulier, on n'observe aucune modification entre les spectres correspondant aux structures β + ω athermique et β + oméga isothermique.

La spectrométrie Mössbauer semble donc impuissante à fournir des résultats utiles pour l'étude de la transformation β → ω.

L'analyse des clichés de diffraction a permis de montrer que les phases oméga possèdent la même maille de symétrie de contour hexagonal , mais que la symétrie du motif est hexagonale pour la phase oméga isothermique et rhombo-édrique pour oméga athermique. La maille n'est probablement pas ordonnée à grande distance. Il subsiste cependant un léger doute, car un calcul théorique

Figure 67 : *Spectres Mössbauer d'un alliage titane-fer contenant 9 % de fer.*

Spectres 1 et 2 mélange β + ω athermique
Spectre 3 mélange β + ω isothermique
Spectre 4 mélange β + α

a montré que, si oméga a une structure ordonnée qui contient peu d'atomes de l'élément d'alliage, les réflexions de surstructure obtenues sont tellement faibles qu'il est presqu'impossible de les observer expérimentalement.

La diffusion des rayons X a mis en évidence une tendance à l'ordre à courte distance dans la phase β, mais on ne sait si ce phénomène est lié à la transformation $\beta \rightarrow \omega$.

Les relations d'orientation avec la phase β ont été parfaitement définies. Elles expliquent la présence des quatre familles de particules observées par microscopie électronique.

CHAPITRE IV

LES TRANSFORMATIONS BETA → OMÉGA ATHERMIQUE ET BETA → OMÉGA ISOTHERMIQUE

oOo

IV.1 - LA PHASE OMEGA ATHERMIQUE

La phase oméga athermique se forme par refroidissement rapide de la phase β de haute température dans un domaine de composition généralement peu étendu et dont la limite inférieure correspond à peu près à la limite supérieure de formation des martensites α' ou α".

Le refroidissement rapide est toujours nécessaire et BAGARIATSKIY a montré que des vitesses de refroidissement aussi brutales que 11000°C/s ne supprimaient pas la formation de la phase oméga athermique. De telles vitesses ne permettent pas d'envisager une quelconque influence du phénomène de diffusion. Pour cette raison, on peut affirmer que la phase oméga athermique possède la même composition chimique que la phase β dont elle est issue.

Dans tous les cas, on constate en diffraction électronique que le passage β→ω s'accompagne de la formation de lignes de diffusion caractéristiques.

IV.1.1 - LES LIGNES DE DIFFUSION

Elles sont observées dans les alliages où la phase oméga est susceptible de se former et qui ont subi une trempe ou un refroidissement énergique. Elles se superposent aux taches de réflexion sélective dues aux phases β et oméga. Les *figures 68 et 69 a* montrent que leur importance et leur intensité croissent avec la teneur en élément d'alliage.

Pour les faibles teneurs *(figure 68)*, on observe les taches de la

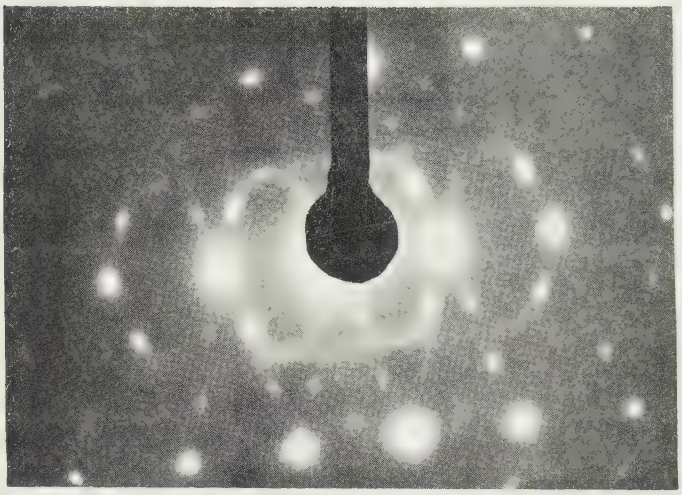
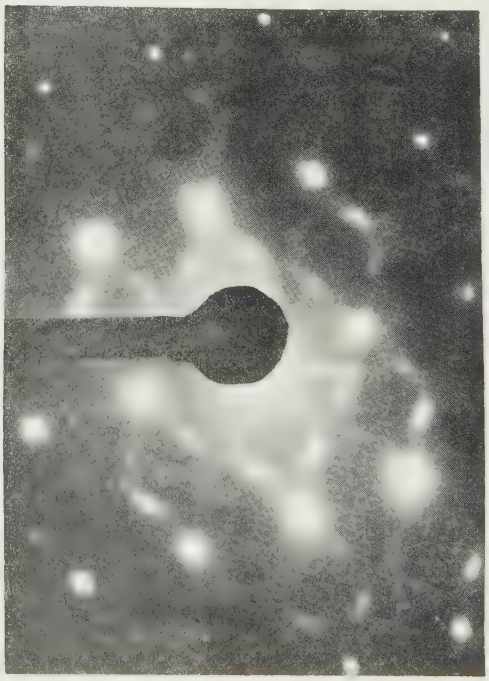


Figure 68 : *Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage titane-fer contenant 8 % de fer trempé dans l'eau depuis 900°C.*



igures 69 a et b : *Clichés de microdiffraction électronique d'un alliage titane-fer contenant 10 % de fer trempé dans l'eau depuis 900°C.*

a) cliché pris à + 50°C,
b) cliché pris à - 190°C.

phase oméga nettes, bien distinctes et légèrement allongées ainsi qu'un très fin réseau de lignes de diffusion. Ce réseau de diffusion devient de plus en plus intense au fur et à mesure que la teneur de l'alliage croît alors qu'en contrepartie, les taches de diffraction de la phase "oméga" s'estompent *(figure 69 a)*.

Ces taches, qui sont normalement situées sur les droites qui joignent les taches de réflexion de la phase β, sont ici légèrement décalées. Elles viennent se placer de part et d'autre des droites et l'amplitude du décalage croît avec la composition de l'alliage *(figure 69 a)*.

Les lignes de diffusion sont très sensibles à l'effet de la température. Nous avons réalisé de très nombreuses expériences de refroidissement, à des températures cryogéniques, de lames minces d'alliages préalablement trempées depuis le domaine β. L'échantillon est refroidi à l'intérieur même du microscope électronique à l'aide d'un porte-objet utilisant l'azote liquide comme fluide réfrigérant. L'abaissement de température a des effets plus ou moins marqués selon le type d'alliage ; ils se manifestent surtout par des modifications d'intensité et de forme des lignes de diffusion. Ainsi, au cours du refroidissement, l'intensité des lignes de diffusion s'atténue et les taches de réflexion de la phase oméga apparaissent ou augmentent fortement d'intensité *(figure 70 a et b)*.

Ces changements sont plus ou moins importants dans les alliages Ti-14% Mo, Ti-16% Mo et Ti-Fe de composition inférieure à 10 %. Les alliages plus chargés en élément d'alliage, comme Ti-20% Mo ou Ti-10% Fe, ne présentent plus aucune modification ; les lignes de diffusion restent inchangées quelle que soit la température *(figure 69 a et b)*.

L'abaissement de température se traduit également par des changements de formes des lignes de diffusion. Certaines d'entre elles, qui étaient circulaires à température ambiante, ont tendance à devenir droites.

Les modifications d'apparence des clichés de diffraction électronique se font toujours de façon rapide. Les taches nettes attribuées à la phase oméga athermique apparaissent ou augmentent brutalement d'intensité dans une zone bien déterminée de la préparation. Une zone voisine peut très bien n'avoir subi encore

(a)

(b)

gures 70 a et b : *Clichés de microdiffraction électronique d'un alliage titane-molybdène contenant 16 % de molybdène trempé dans l'eau depuis 900°C :*

a) cliché pris à température ambiante,
b) cliché pris aux environs de - 190°C.

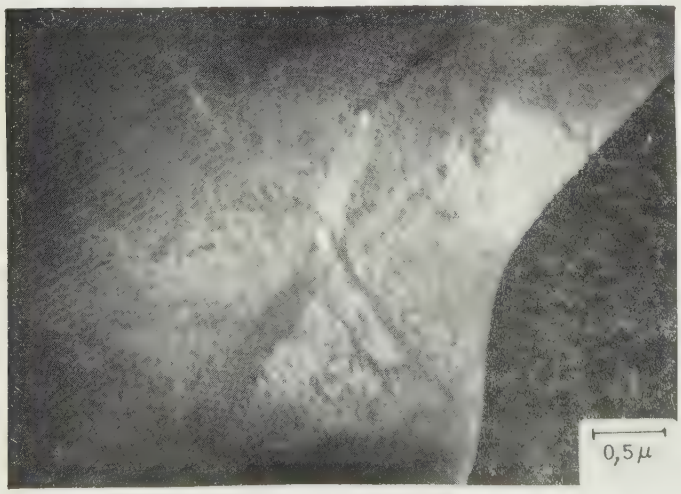


Figure 71 : *Micrographie électronique d'un alliage titane-vanadium contenant 15 % de vanadium. L'alliage a été trempé dans l'eau depuis 900°C puis refroidi à - 190°C.*

aucun changement et il faudra un abaissement supplémentaire de température pour qu'elle se transforme à son tour. Ce comportement présente une analogie frappante avec les transformations de type martensitique.

Si l'on réchauffe les échantillons, on revient parfaitement à l'état initial ; les taches oméga disparaissent et les lignes de diffusion sont de nouveau très développées. Les phénomènes se reproduisent de façon absolument identique si l'on multiplie les cycles chauffage⇄refroidissement ; on se trouve donc en présence d'une transformation parfaitement réversible.

Les modifications micrographiques qui se produisent au cours du refroidissement sont beaucoup plus délicates à mettre en évidence. La technique du fond noir de Bragg, appliquée aux réflexions oméga nettes et suffisamment intenses obtenues après un refroidissement jusqu'à - 190°C, a généralement donné des résultats médiocres, sauf dans le cas de l'alliage Ti-15% V pour lequel on a pu montrer que les réflexions étaient dues à de très fines particules *(figure 71)*.

IV.1.1.1 - Formes des lignes de diffusion

En première analyse, il semble en exister deux types différents. Ce sont :

- *les lignes pratiquement droites* observées dans les alliages titane-molybdène, titane-vanadium et zirconium-niobium *(figure 72)*,

- *les lignes de diffusion quasi-circulaires* obtenues dans les alliages titane-fer *(figures 68 et 69)*.

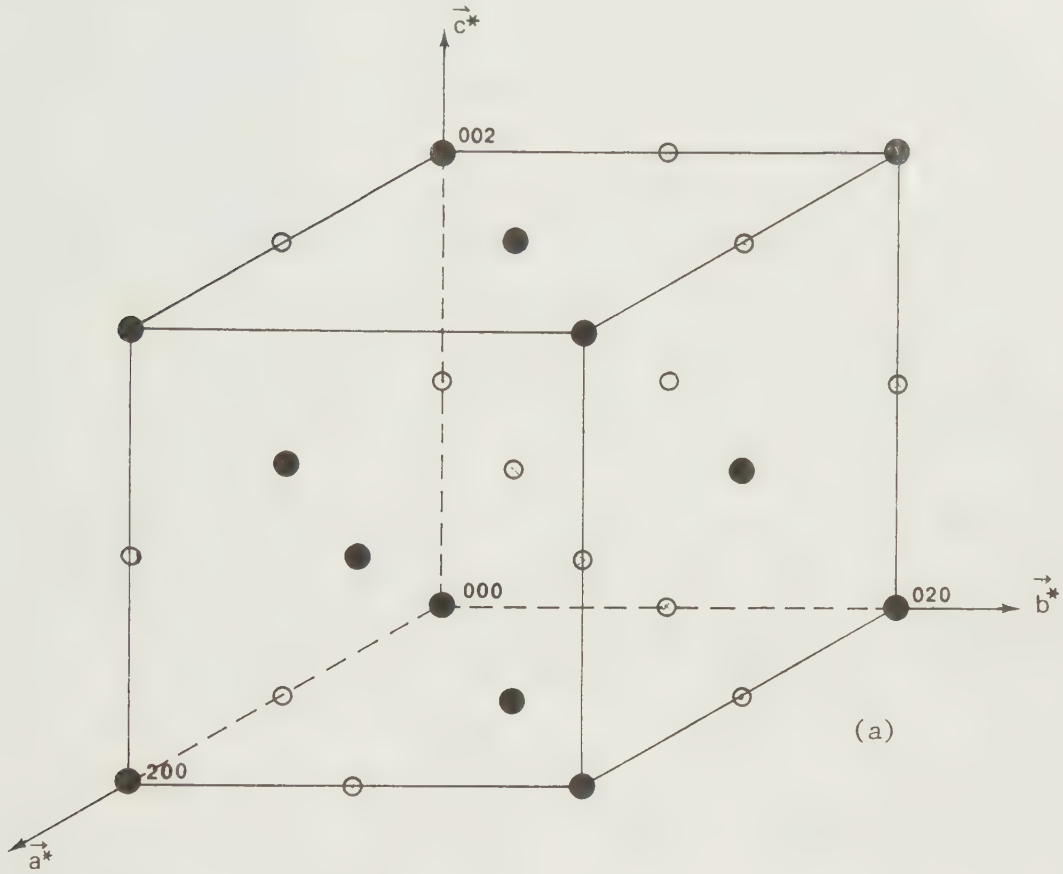
Un examen plus attentif des clichés de diffraction montre que la séparation en deux groupes n'est pas aussi nette. Ainsi, certains clichés de diffraction d'alliages titane-molybdène présentent des lignes de diffusion légèrement circulaires *(figure 73)*.

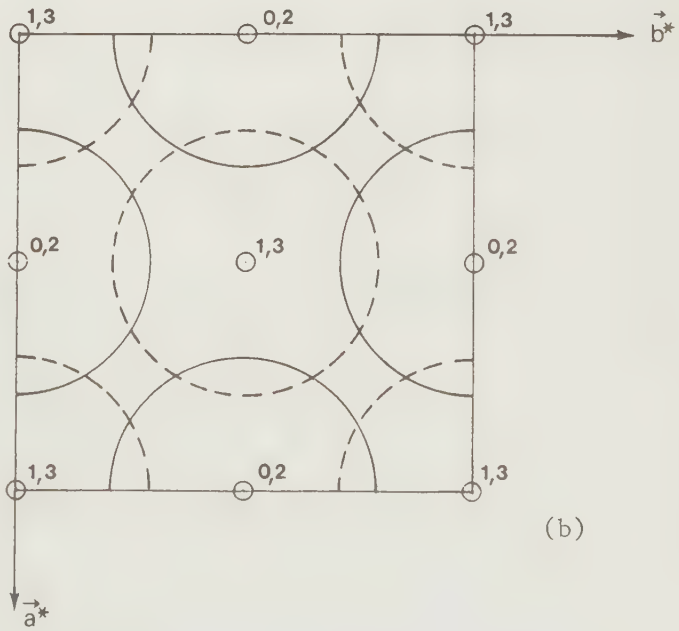
On peut supposer que cette forme des lignes de diffusion des alliages titane-fer résulte de l'intersection, dans le réseau réciproque, de sphères d'intensité diffusée par la sphère d'Ewald qui peut s'assimiler à un plan.

Figure 72 : *Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage titane-molybdène contenant 16 % de molybdène. Les lignes de diffusion sont droites.*

Figure 73 : *Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage titane-molybdène contenant 14 % de molybdène. Les lignes de diffusion sont légèrement circulaires.*

Cette hypothèse conduit à proposer le modèle théorique de réseau réciproque schématisé *figures 74 a et b.*





Figures 74 a et b

a) Réseau réciproque de la phase β comportant en plus des noeuds réciproques normaux ● les sphères d'intensité diffusée dont les centres sont représentés par ○ .

b) Projection selon le plan (001). Les chiffres à côté des ○ indiquent les cotes des centres des sphères d'intensité diffusée.*

Les sphères d'intensité diffusée sont disposées dans le réseau réciproque de façon à ce que la symétrie cubique et le "*motif*" à faces centrées soient conservés. Le modèle est parfaitement justifié comme l'atteste la comparaison entre les clichés de diffraction théoriques qui en sont déduits et les clichés effectivement observés *(figures 75 a et b et 76 a et b)*.

L'intensité diffusée n'est généralement pas répartie de façon uniforme sur toute la surface des sphères d'intensité et elle est très faible au voisinage de l'origine du réseau réciproque. D'autre part, lorsque l'on s'éloigne suffisamment de cette origine, les lignes de diffusion circulaires apparaissent déformées. Ce phénomène est probablement provoqué par la courbure de la sphère d'Ewald qui devient alors importante.

Les lignes de diffusion sont nettement moins circulaires dans les autres alliages examinés, si bien que le modèle basé sur les sphères d'intensité diffusée n'est plus valable, il faut maintenant, pour représenter la réalité, le modifier et remplacer les sphères par des octaèdres *(figure 77)*.

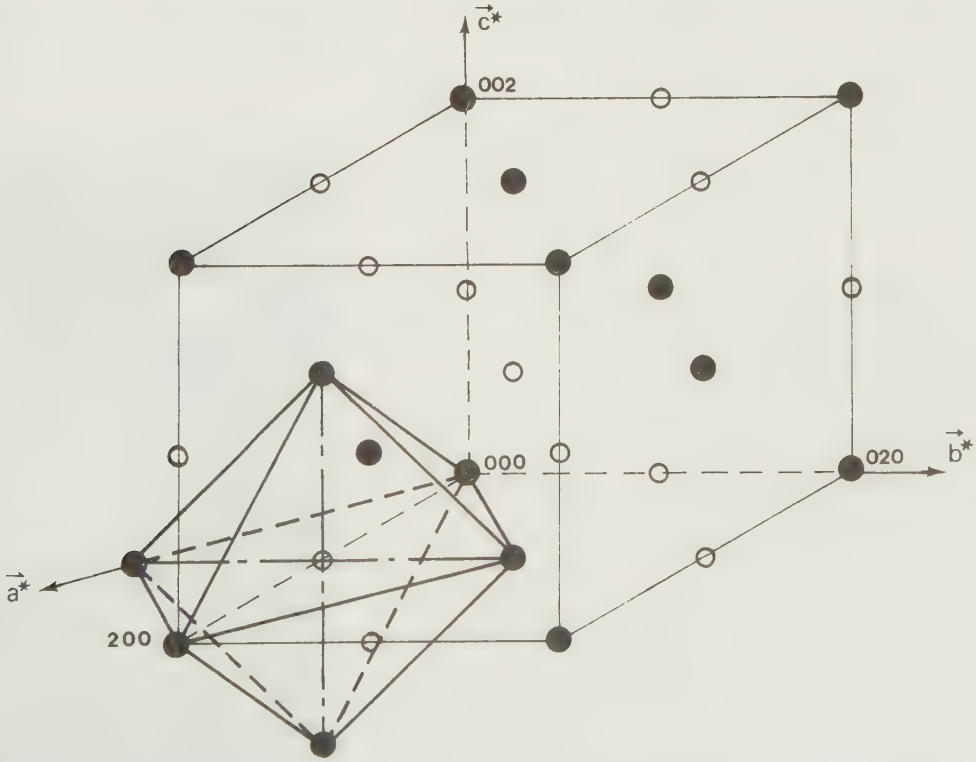
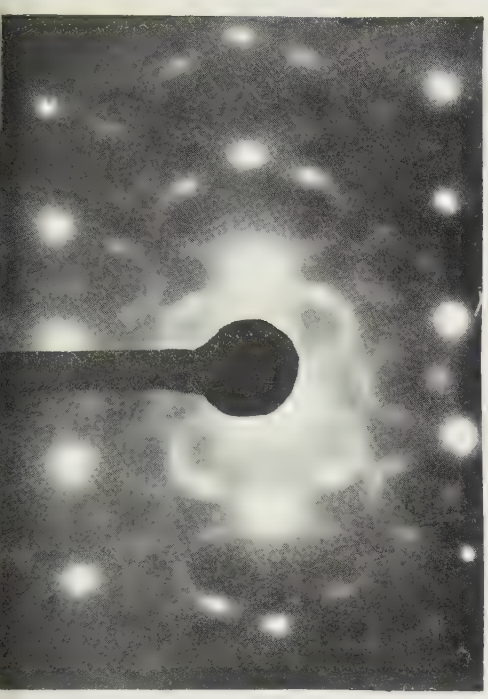
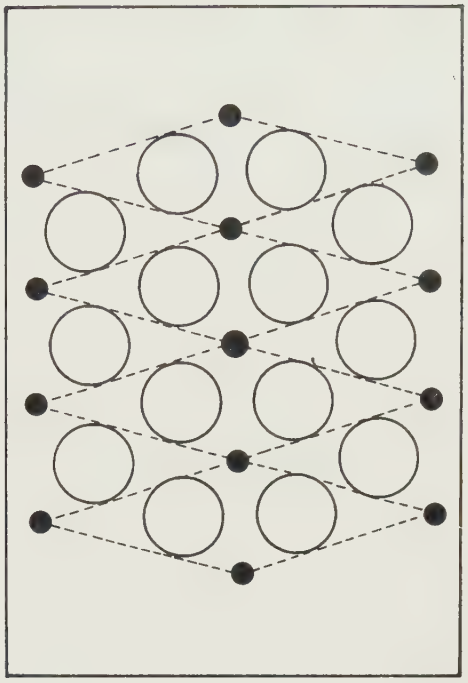


Figure 77 : *Réseau réciproque de la phase β comportant les octaèdres d'intensité diffusée dont les centres sont représentés par le signe* ○.



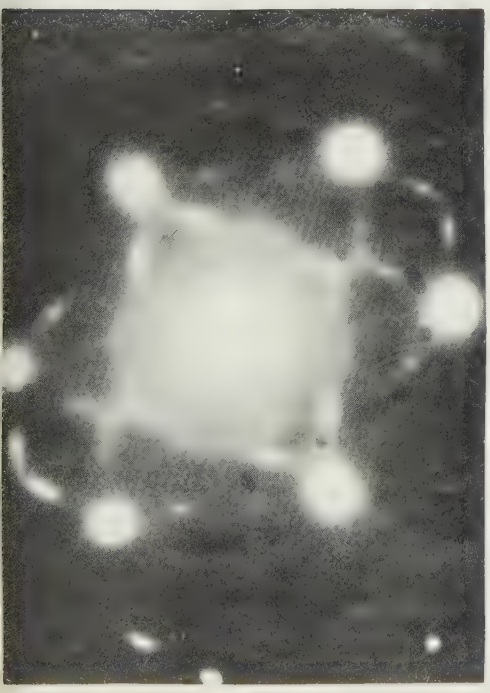
(a)



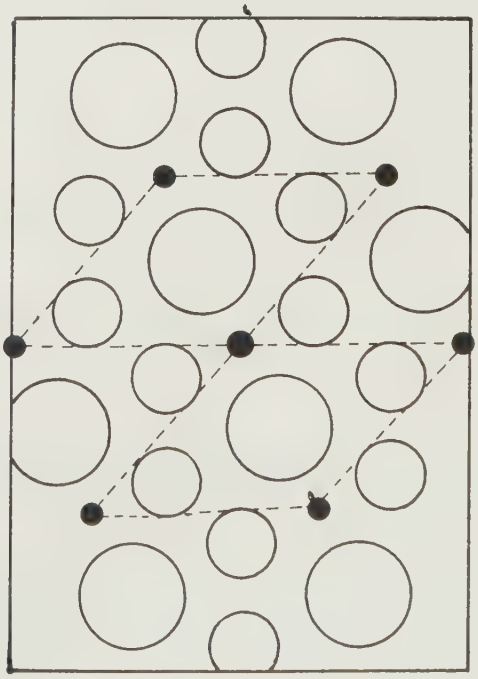
(b)

res 75 a et b : *a) Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage Ti-10% Fe trempé dans l'eau depuis 900°C. Zone de Laüe [201].*

b) Interprétation du cliché expérimental.



(a)



(b)

res 76 a et b : *a) Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage Ti-10% Fe trempé dans l'eau depuis 900°C. Zone de Laüe [201].*

b) Interprétation du cliché expérimental.

Les centres des octaèdres sont placés dans le réseau réciproque aux mêmes endroits que les centres des sphères d'intensité. Ces dernières sont inscriptibles dans les octaèdres et c'est aux points de tangence sphère-octaèdre que la plus forte intensité diffusée est observée *(figure 78)*.

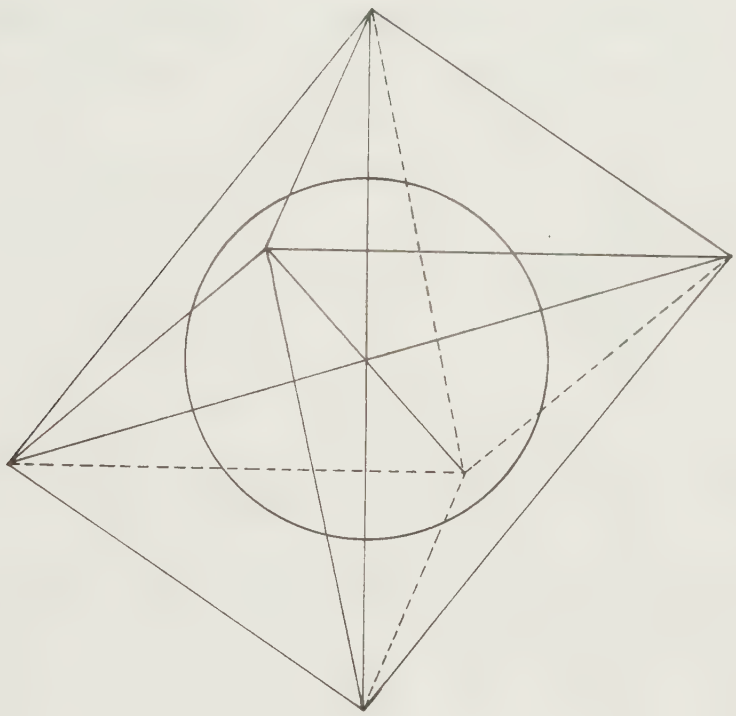


Figure 78 : *Relation entre les sphères et les octaèdres d'intensité diffusée.*

Ces deux modèles théoriques correspondent à deux cas extrêmes : on peut passer d'un modèle à l'autre en soumettant les sphères d'intensité diffusée à un gonflement de plus en plus important. Les sphères se déforment mais restent contenues à l'intérieur des octaèdres. En fin d'évolution, elles épousent parfaitement les contours des octaèdres dans lesquels elles étaient inscrites initialement.

IV.1.1.2 - Origine des lignes de diffusion

Les particules de phase oméga athermique ont de très faibles tailles et leur morphologie exacte est mal connue. A l'appui d'observations de la phase ω isothermique, on peut supposer qu'elles ont la forme de petits cubes

ou d'ellipsoïdes de révolution. Or, lorsqu'un cristal est de très petite dimension, les noeuds de son réseau réciproque cessent d'être ponctuels et deviennent de petits volumes dont la forme est imposée par celle du cristal diffractant ; le diagramme de diffraction des électrons est modifié.

Si la petite particule de phase oméga a la forme d'un cube, les noeuds du réseau réciproque ont la forme complexe schématisée *figure 79*.

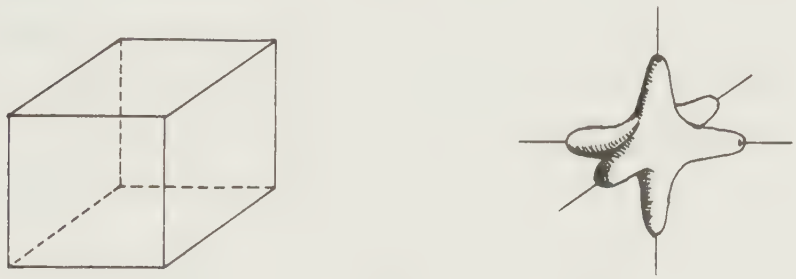


Figure 79 : *Aspect des noeuds du réseau réciproque lorsque la petite particule de phase oméga est de forme cubique.*

S'il s'agit d'ellipsoïdes de révolution dont le grand axe est parallèle à la direction $[0001]_\omega$, le réseau réciproque est constitué de noeuds également de forme ellipsoïdale mais très applatis selon la direction $[0001]_\omega^*$ *(figure 80)*.

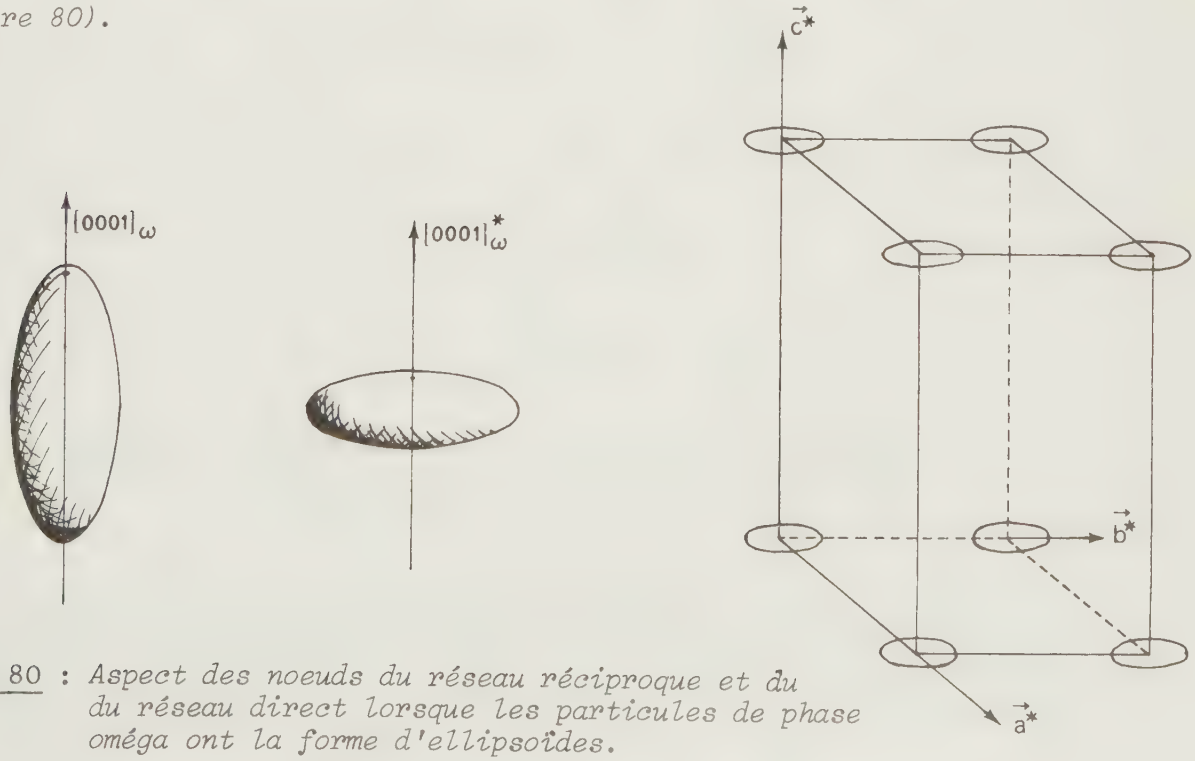


Figure 80 : *Aspect des noeuds du réseau réciproque et du du réseau direct lorsque les particules de phase oméga ont la forme d'ellipsoïdes.*

Il en résulte un allongement des taches de réflexion sélective selon les directions perpendiculaires à $[0001]_{\omega}^{*}$. L'amplitude de l'allongement peut être atteinte à l'aide de la fonction d'interférence :

$$I = \frac{\sin^2 \pi h\, Na}{\sin^2 \pi h} \times \frac{\sin^2 \pi k\, Nb}{\sin^2 \pi k} \times \frac{\sin^2 \pi \ell\, Nc}{\sin^2 \pi \ell} \times F^2$$

Na, Nb, Nc sont les nombres de noeuds contenus dans le réseau direct selon les directions $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Nous avons calculé à titre d'exemple la fonction d'interférence selon la rangée du réseau réciproque qui contient les noeuds $10\bar{1}1$, 0001, $\bar{1}011$ et $\bar{2}021$ et qui est caractérisée par son importante intensité diffusée. Elle peut être observée sur une zone de Laüe $[110]_{\beta}$ *(figure 81)*.

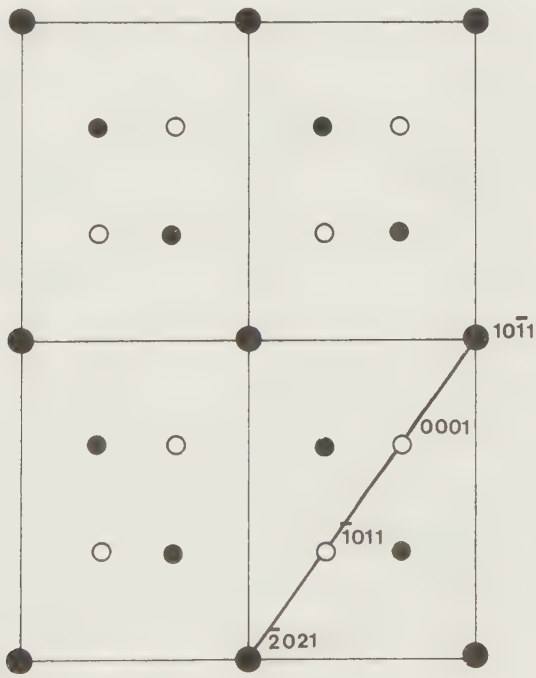


Figure 81 : *Zone de Laüe $(110)_{\beta}$ indiquant la direction selon laquelle la fonction d'interférence a été calculée.*

Les courbes obtenues *(figure 82)* montrent que, lorsque la particule oméga n'est constituée que d'un nombre très limité de mailles élémentaires, l'intensité diffusée est très importante en dehors des maxima principaux.

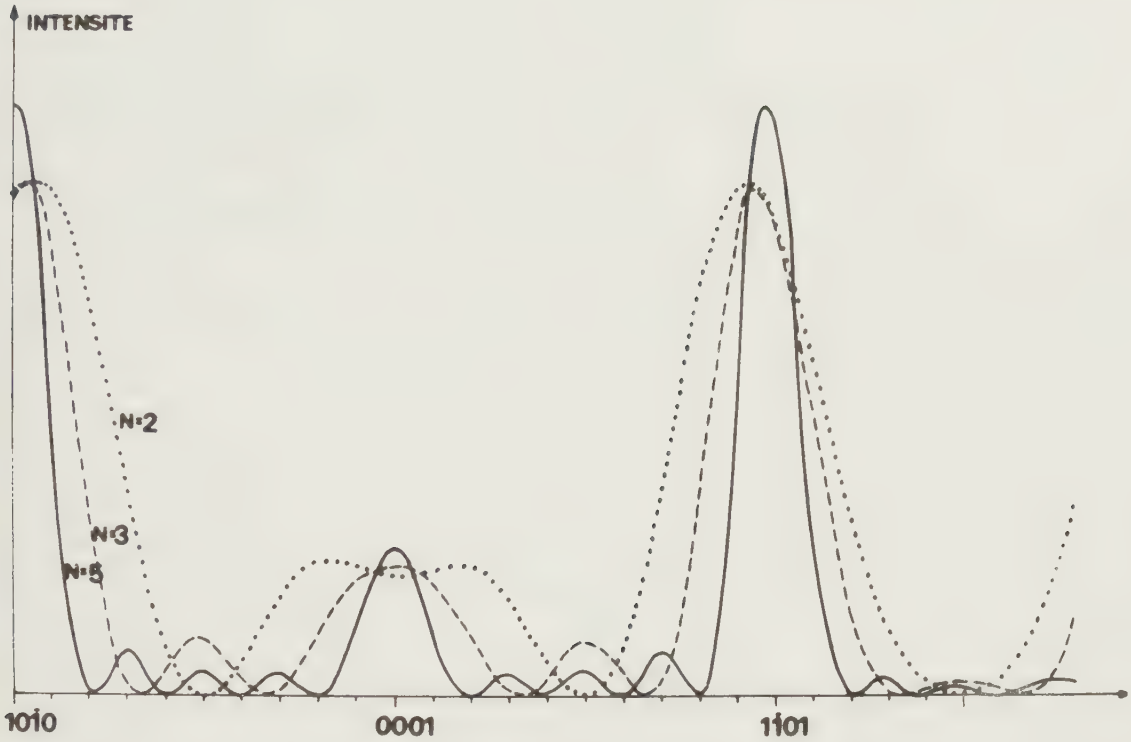


Figure 82 : *Fonction d'interférence.*

Cette interprétation de l'origine des lignes de diffusion n'est certainement pas suffisante car elle est, en particulier, impuissante à expliquer les lignes de diffusion circulaires. Cependant, elle permet d'expliquer l'allongement des taches bien individualisées de la phase ω athermique. Ce phénomène n'est pas observé sur les taches de diffraction de la phase ω isothermique lorsque les particules sont de tailles suffisamment importantes.

Les lignes de diffusion peuvent aussi provenir d'un désordre linéaire. Un cristal de phase β est constitué d'un grand nombre de rangées atomiques identiques, équidistantes et parallèles à la direction [111]. Si plusieurs rangées subissent un déplacement $\vec{\Delta}_n$ *(figure 83)*, la périodicité du réseau n'est plus conservée que dans une seule direction et il en résulte une amplitude diffusée :

$$A(\vec{s}) = f \sum_n \exp\ 2\pi i\ \vec{s}\ (\vec{x}_n + \vec{\Delta}_n) \left[1 + \exp\ 2\pi i\ (\frac{h+k+\ell}{2}) + \exp\ 2\pi i\ (h+k+\ell) \right.$$

$$\left. \ldots\ldots + \exp\ 2\pi i\ (m-1)(\frac{h+k+\ell}{2}) \right]$$

m est le nombre d'atomes dans la rangée considérée et

n le nombre de rangées déplacées

L'amplitude diffusée supplémentaire est :

$$A_{diff.}(\vec{s}) = f \sum_n \exp\ 2\pi i\ \vec{s}.\vec{x}_n\ (\exp.\ 2\pi i\ \vec{s}.\vec{\Delta}_n - 1) \left[1 + \exp\ 2\pi i\ (\frac{h+k+\ell}{2}) + \right.$$

$$\left. \exp\ 2\pi i\ \frac{2(h+k+\ell)}{2} \ldots\ldots + \exp\ 2\pi i\ (m-1)(\frac{h+k+\ell}{2}) \right]$$

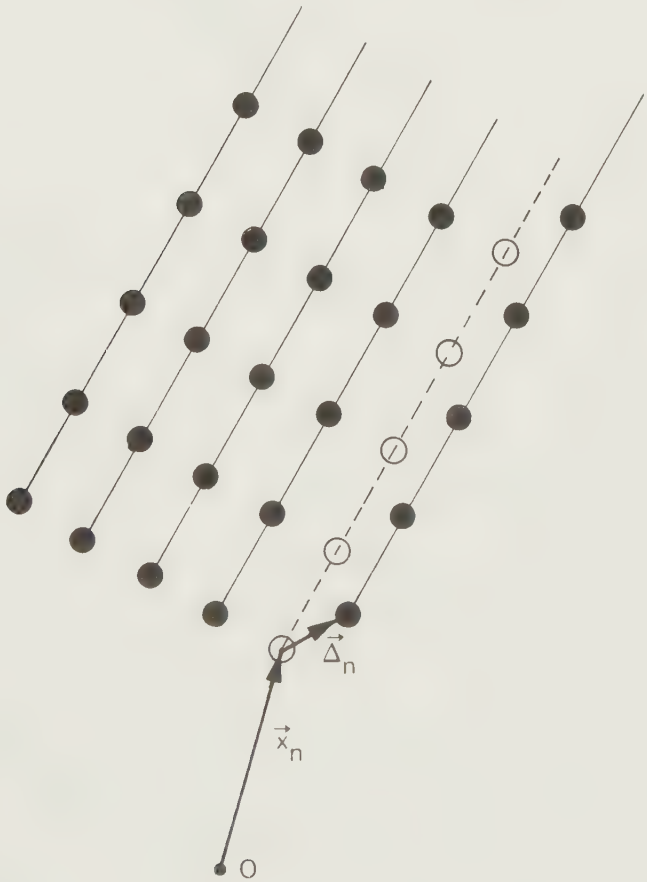


Figure 83 : *Désordre linéaire dans un réseau cristallin. Une des rangées atomiques est déplacée de $\vec{\Delta}_n$; la périodicité est conservée dans la direction parallèle aux rangées atomiques.*

Dans le réseau réciproque, on obtient des plans d'intensité diffusée parallèles aux plans $(111)^*$ et dont la distance interplanaire vaut $\frac{2a^*\sqrt{3}}{3}$, soit l'inverse de la distance interatomique des rangées [111] du réseau direct *(figure 84)*.

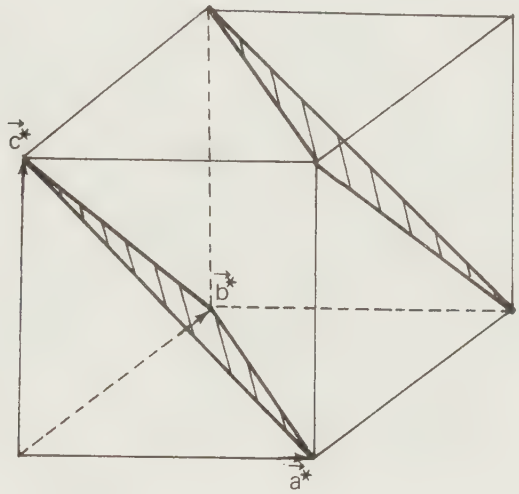


Figure 84 : *Plans d'intensité diffusée créés dans le réseau réciproque par un désordre linéaire.*

Si $\vec{\Delta}_n$ est dirigé selon [111], $\vec{\Delta}_n = \delta_n\ (\vec{a}+\vec{b}+\vec{c})$ et le terme $[\exp\ 2\pi i\ \vec{s}.\vec{\Delta}_n - 1$ s'annule pour tous les vecteurs $\vec{s}$ situés dans le plan particulier d'intensité diffusée qui passe par l'origine du réseau réciproque.

Si les déplacements de rangées atomiques se font selon les quatre directions <111>, on retrouve les octaèdres d'intensité diffusée que nous avions schématisés *figure 77*.

Or, d'un point de vue cristallographique, la transformation $\beta \rightarrow \omega$ peut être réalisée en déplaçant dans le réseau β des rangées d'atomes parallèlement aux directions [111]. Examinons la *figure 85*.

Si nous déplaçons la rangée A de $\delta(\vec{a}+\vec{b}+\vec{c})$ et la rangée B de $-\delta(\vec{a}+\vec{b}+\vec{c})$, avec $\delta = 0{,}047$, sans modifier les positions des rangées atomiques voisines, nous créons un petit domaine oméga.

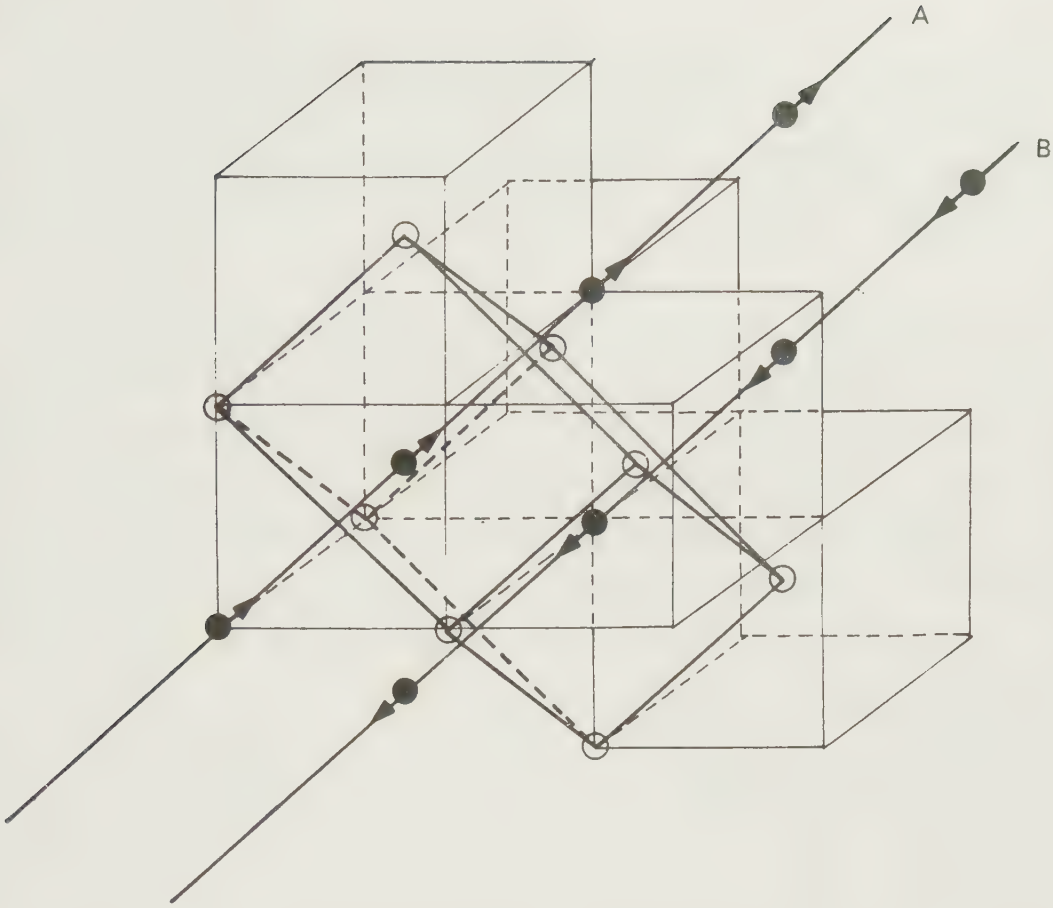


Figure 85 : *Schéma montrant que le passage β → ω peut être réalisé par le déplacement des rangées A et B.*

On peut donc interpréter la présence des lignes de diffusion de la façon suivante : au-dessus de la température de transition T_ω, des rangées atomiques parallèles aux directions $\langle 111 \rangle_\beta$ entrent en vibration. Les modes de vibration particuliers qu'elles subissent font qu'elles ont tendance à se déplacer d'une quantité δ proche de la valeur idéale 0,047 nécessaire au passage β → ω.

A chaque instant, le réseau cubique centré de la phase β peut donc être considéré comme un assemblage de rangées atomiques <111> ; certaines occupent des positions idéales et d'autres sont déplacées de δ_n selon les directions <111>. Comme les valeurs de δ_n sont différentes pour chaque rangée déplacée, on obtient dans le réseau réciproque des plans d'intensité diffusée parallèles aux plans $\{111\}^*$.

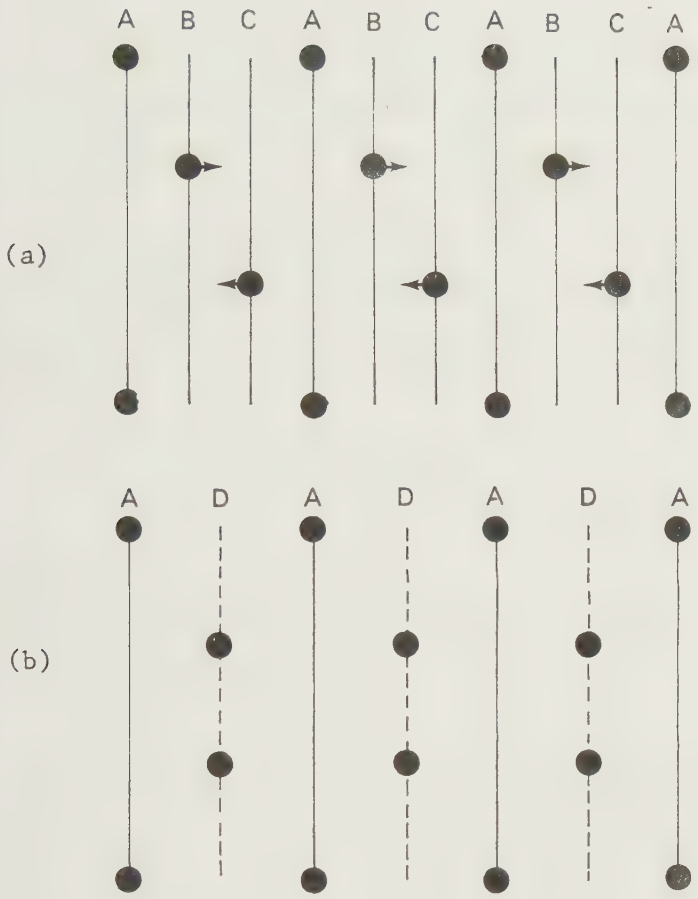
La très faible intensité diffusée observée sur les clichés expérimentaux autour de l'origine indique que $\vec{\Delta}_n$ est dirigé selon <111>. Signalons qu'on démontre qu'un désordre de déplacement est toujours caractérisé par une annulation de l'intensité diffusée vers le centre du réseau réciproque (30).

Nous avons considéré que les diverses rangées déplacées n'avaient aucune interaction entre elles, ce qui n'est certainement pas le cas dans la réalité. Si le nombre des rangées déplacées est important, on peut penser que les interactions vont être fortes et responsables, comme l'a montré De Fontaine, de l'arrondissement des lignes de diffusion et du passage, dans le réseau réciproque, des octaèdres aux sphères d'intensité diffusée à partir du modèle décrit précédemment.

Cet auteur a utilisé, pour expliquer la présence des lignes de diffusion, le modèle de passage $\beta \rightarrow \omega$ suivant : la séquence d'empilement des plans (111) dans le réseau cubique centré de la phase β est A B C A B C A B C... *(figures 86 a)*.

Pour passer de la structure β à la structure ω, il suffit, comme nous l'avons fait précédemment,de déplacer certains atomes selon les directions $\langle 111 \rangle_\beta$, ce qui revient en fait à déplacer tous les plans de type B et C et à les joindre en un plan unique D situé à une distance intermédiaire entre deux plans A non modifiés *(figure 86 b)*. Le déplacement de plans peut être réalisé en soumettant l'ensemble des plans (111) à l'onde de déplacement longitudinale 2/3 [111] qui est superposée à l'empilement des plans (111) sur le schéma de la *figure 87*.

Elle coupe les plans en des points qui représentent l'amplitude et le sens des déplacements auxquels ils sont soumis. Les plans A ne subissent aucun déplacement, par contre, les plans B et C sont soumis à des déplacements identiques et de sens contraire qui les font se confondre. De Fontaine montre alors que certaines instabilités mécaniques dans le réseau cubique de la phase β peuvent conduire à la formation de telles ondes de déplacement 2/3 [111] et être ainsi responsables de la transformation $\beta \rightarrow \omega$.



Figures 86 a et b

Séquences d'empilement des plans (111) dans la phase (a) et dans la phase oméga (b).

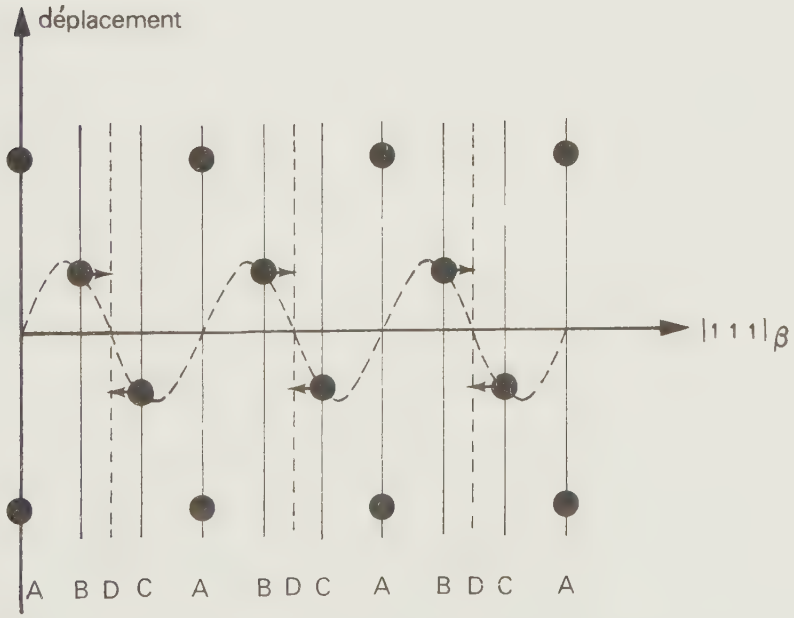


Figure 87 : *Superposition d'une onde de déplacement sinusoïdale à la séquence d'empilement des plans (111).*

Pour rechercher ces instabilités mécaniques, il a appliqué les résultats de la théorie microscopique de l'énergie libre d'origine élastique des solutions solides qu'il a élaborée avec COOK (31).

Cette énergie libre élastique est importante dans les solutions solides constituées d'atomes de tailles différentes car il existe des contraintes qui ont une influence sur certaines propriétés physiques et qui provoquent, en particulier, une diffusion des rayons X et des électrons.

L'énergie libre élastique peut être calculée à partir de deux théories :

- la théorie macroscopique : la solution solide est considérée comme un milieu parfaitement continu,
- la théorie microscopique : la solution solide est considérée comme un milieu discret.

La première théorie est imparfaite et son application à des solutions solides dans lesquelles les contraintes présentent une modulation est douteuse. Il est préférable d'utiliser la théorie microscopique développée par BORN et ses collaborateurs (32). COOK et DE FONTAINE ont étendu cette théorie ; ils l'ont appliquée au calcul de l'énergie libre d'origine élastique d'une solution solide constituée d'atomes de tailles différentes, qui présente une modulation dans la distribution des atomes de soluté et, par conséquent, dans les déplacements qui en résultent. Ils se sont placés dans le cadre de l'approximation harmonique valable tant que les déplacements atomiques restent faibles. Dans ces conditions, l'énergie libre élastique d'un réseau de Bravais s'écrit :

$$F = W + \sum_{p} f_i(p)\, u_i(p) + \frac{1}{2} \sum_{p,p'} \varphi_{ij}(p,p')\, u_i(p)\, u_j(p') \qquad [1]$$

W est l'énergie de l'état de référence exempt de contraintes,

- $f_i(p) = \dfrac{-\partial F}{\partial u_i(p)}$ *est la force initiale dans le réseau non distordu. Elle agit dans la direction* i *sur l'atome situé au site* (p),

$\varphi_{ij}(p,p') = \dfrac{\partial^2 F}{\partial u_i(p)\, \partial u_j(p)}$ *est un paramètre de couplage,*

$u_i(p)$ $(i = 1,2,3)$ *sont les coordonnées des déplacements des atomes à partir de leur position sur un réseau de référence.*

Les sites (p) sont définis par le triplet (p_1, p_2, p_3) constitué par les composantes des vecteurs $\vec{x}(p) = p_1\vec{a} + p_2\vec{b} + p_3\vec{c}$ qui joignent l'origine du réseau aux sites (p).

Le choix du réseau de référence est important. Le plus simple est de choisir un réseau moyen de la solution solide. La variable liée à la teneur en soluté est alors la variation de la concentration en soluté à partir de la concentration moyenne. Elle vaut $q(p)$ au site (p).

Si l'on développe F en fonction de $q(p)$ et $u_i(p)$ et si l'on se limite aux termes de second ordre, comme le permet l'approximation harmonique, on obtient :

$$F = \frac{1}{2} \sum_{p,p'} \left\{ \varphi(p,p')\, q(p)\, q(p') + 2\, \varphi_i(p,p')\, u_i(p)\, q(p') + \varphi_{ij}(p,p')\, u_i(p)\, u_j(p') \right\} \qquad [2]$$

La comparaison avec la relation [1] montre que :

$$W = \frac{1}{2} \sum_{p,p'} \varphi(p,p')\, q(p)\, q(p')$$

et $$-f_i(p) = -\sum_{p'} \varphi_i(p,p')\, q(p')$$

$\varphi(p,p')$, $\varphi_i(p,p')$ et $\varphi_{ij}(p,p')$ sont respectivement appelés paramètres de couplage , soluté-soluté , soluté-réseau et réseau-réseau.

On suppose qu'ils ne dépendent que de la différence $(p'- p)$ et non des compositions aux sites p et p'.

La distribution des atomes de soluté dans la solution solide est modulée. $q(p)$ et $u_i(p)$ sont donc répétés de façon périodique dans un domaine D et peuvent être représentés par les séries de Fourier :

$$q(p) = \sum_{h \in R} Q(h) \exp i\left[\vec{k}(h) \cdot \vec{x}(p)\right]$$

$$u_i(p) = \sum_{h \in R} U_i(h) \exp i\left[\vec{k}(h) \cdot \vec{x}(p)\right]$$

La sommation est étendue à toutes les valeurs h définies par le triplet (h_1, h_2, h_3) situées à l'intérieur de la première zone de Brillouin.

$\vec{k}(h)$ est le vecteur d'onde. Il est relié aux vecteurs du réseau réciproque par :

$$\vec{k}(h) = 2\pi\ (h_1\vec{a}^* + h_2\vec{b}^* + h_3\vec{c}^*)$$

Les coefficients de Fourier $Q(h)$ et $U_i(h)$ s'obtiennent à partir des relations inverses :

$$Q(h) = \frac{1}{N} \sum_{p \in D} q(p) \exp\ [-\ i\vec{k}(h)\ .\ \vec{x}(p)]$$

$$U_i(h) = \frac{1}{N} \sum_{p \in D} u_i(p) \exp\ [-\ i\vec{k}(h)\ .\ \vec{x}(p)]$$

N est le nombre de sites du réseau contenus dans le domaine D.

Remplaçons $u_i(p)$ et $q(p)$ par leurs valeurs dans l'équation [2]. Il vient :

$$F = \frac{N}{2} \sum_{h \in R} \left\{ \Phi(h)\ Q^*(h)\ Q(h) + 2\ \Phi_i(h)\ U_i^*(h)\ Q(h) + \Phi_{ij}(h)\ U_i^*(h)\ U_j(h) \right\} \quad [3]$$

avec :

$$\Phi(h) = \sum_p \varphi(p) \exp\ [i\vec{k}(h)\ .\ \vec{x}(p)]$$

$$\Phi_i(h) = \sum_p \varphi_i(p) \exp\ [i\vec{k}(h)\ .\ \vec{x}(p)]$$

$$\Phi_{ij}(h) = \sum_p \varphi_{ij}(p) \exp\ [i\vec{k}(h)\ .\ \vec{x}(p)]$$

Dans le cas d'un réseau cubique centré, ces transformées de Fourier des paramètres de couplage valent :

$$\begin{aligned}\Phi(h) = [&8\bar{\alpha}_1\ (1 + \cos \pi h_1 \cos \pi h_2 \cos \pi h_3) \\ &+ 2\bar{\alpha}_2\ (3 + \cos 2\pi h_1 + \cos 2\pi h_2 + \cos 2\pi h_3) \\ &+ 4\bar{\alpha}_3\ (3 + \cos 2\pi h_1 \cos 2\pi h_2 + \cos 2\pi h_1 \cos 2\pi h_3 \\ &+ \cos 2\pi h_2 \cos 2\pi h_3)]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_1(h) = i\,[&8\hat{\alpha}_1 \sin \pi h_1 \cos \pi h_2 \cos \pi h_3 + 2\hat{\alpha}_2 \sin 2\pi h_1 \\ &+ 4\hat{\alpha}_3 \sin 2\pi h_1\ (\cos 2\pi h_2 + \cos 2\pi h_3)]\end{aligned}$$

$$\Phi_{11}(h) = 8\alpha_1 (1 - \cos \pi h_1 \cos \pi h_2 \cos \pi h_3)$$
$$+ 2\alpha_2 (1 - \cos 2\pi h_1)$$
$$+ 2\beta_2 (2 - \cos 2\pi h_2 - \cos 2\pi h_3)$$
$$+ 4\alpha_3 [2 - \cos 2\pi h_1 (\cos 2\pi h_2 + \cos 2\pi h_3)]$$
$$+ 4\beta_3 (1 - \cos 2\pi h_2 \cos 2\pi h_3)$$

et $$\Phi_{12}(h) = 8\gamma_1 \sin \pi h_1 \sin \pi h_2 \cos \pi h_3 + 4\gamma_3 \sin 2\pi h_1 \sin 2\pi h_2$$

Les autres transformées de Fourier sont obtenues par permutation circulaire des indices.

COOK et DE FONTAINE montrent que l'énergie libre élastique peut encore se mettre sous la forme :

$$F = \frac{N}{2} \sum_{h \in R} F(h)\, Q^*(h)\, Q(h)$$

et qu'elle est une fonction à la fois de la direction et de l'amplitude du vecteur d'onde. Pour la théorie macroscopique, F n'est fonction que de la direction du vecteur d'onde.

La théorie microscopique de COOK et DE FONTAINE donne une représentation de l'énergie libre d'origine élastique dans l'espace de Fourier. Les calculs sont donc réalisés dans le même espace que celui de la diffraction des rayons X des électrons ou des neutrons.

Le problème principal consiste à déterminer les paramètres de couplage φ, φ_i et φ_{ij} et à les relier aux constantes élastiques $C_{ijk\ell}$ de la théorie macroscopique.

Or, comme l'ont indiqué BORN et HUANG, lorsque les ondes de déplacement et de composition du soluté sont grandes, les théories macroscopiques et microscopiques sont comparables et les deux expressions de l'énergie libre d'origine élastique qui en découlent seront égales. Ce sont :

$$F = \frac{V}{2} \sum_{h \in R} C_{ijk\ell} [\eta_{ij}\, \eta_{k\ell}\, Q^*(h)\, Q(h) + i\, 2\, k_j\, \eta_{k\ell}\, U_i^*(h)\, Q(h)$$
$$+ k_j\, k_\ell\, U_i^*(h)\, U_k(h)]$$

pour la théorie macroscopique *(V est le volume de la région D et η_{ij} le tenseur de distorsion)*.

et $$F = \frac{N}{2} \sum_{h \in R} \left\{ \Phi(h)\, Q^*(h)\, Q(h) + 2\, \Phi_i(h)\, U_i^*(h)\, Q(h) + \Phi_{ij}(h)\, U_i^*(h)\, U_j(h) \right\}$$

pour la théorie microscopique.

On en déduit les relations dites *"d'ondes longues"* :

$$- \sum_p \varphi_{ik}(p)\, x_j(p)\, x_\ell(p) = \Omega(C_{ijk\ell} + C_{i\ell kj})$$

$$\sum_p \varphi_i(p)\, x_j(p) = \Omega\eta_{k\ell}\, C_{ijk\ell}$$

$$\sum_p \varphi(p) = \Omega\eta_{ij}\, \eta_{k\ell}\, C_{ijk\ell}$$

Ω est le volume par atome.

Pour une solution solide cubique centrée, ces relations deviennent :

$$2\alpha_1 + 2\alpha_2 + 8\alpha_3 = a\, C_{11}$$

$$2\alpha_1 + 2\beta_2 + 4\alpha_3 + 4\beta_3 = a\, C_{44}$$

$$4\gamma_1 + 8\gamma_3 = a\, (C_{44} + C_{12})$$

$$4\hat{\alpha}_1 + 2\hat{\alpha}_2 + 8\hat{\alpha}_3 = \frac{a^2\eta}{2}\, (C_{11} + 2\, C_{12})$$

Les paramètres de couplage peuvent donc être obtenus à partir des constantes élastiques par l'intermédiaire des relations d'ondes longues qui ne sont valables, en toute rigueur, que pour les très faibles valeurs de $\vec{k}(h)$. On les détermine généralement en ne considérant que les interactions entre premiers et seconds voisins. Ils peuvent également être obtenus à partir des mesures des constantes de force atomique par diffraction des neutrons.

DE FONTAINE a appliqué la théorie microscopique à la transformation $\beta \rightarrow \omega$. Celle-ci se fait sans changement de composition mais uniquement par de petits déplacements atomiques. Il considère le réseau cubique centré de la

phase β comme constitué d'atomes fictifs "*moyens*" et des forces interatomiques "*moyennes*" ; ce qui lui permet d'écrire l'énergie libre d'origine élastique de la phase β sous la forme :

$$F = \frac{1}{2} \sum_{p,p'} \varphi_{ij}(p'-p)\, u_i(p)\, u_j(p')$$

et sa représentation dans l'espace de Fourier :

$$F = \frac{N}{2} \sum_h \Phi_{ij}(h)\, U_i^*(h)\, U_j(h)$$

Le polynôme homogène :

$$\sum_h U_i^*(h)\, \Phi_{ij}(h)\, U_j(h)$$

peut s'écrire sous la forme matricielle classique : $\sum_h U^* \Phi U$

avec :

$$\Phi = \begin{pmatrix} \Phi_{11} & \Phi_{12} & \Phi_{13} \\ \Phi_{21} & \Phi_{22} & \Phi_{23} \\ \Phi_{31} & \Phi_{32} & \Phi_{33} \end{pmatrix}$$

Φ est la matrice dynamique de la solution solide. Elle est réelle et symétrique ; elle possède donc des vecteurs propres orthogonaux.

et $$T^* \Phi T = \text{diag}\ (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \overline{\Phi}$$

T est la matrice transposée de T

et λ_1, λ_2, λ_3 les valeurs propres de la matrice Φ.

On peut alors appliquer la transformation orthogonale $U = T\,\overline{U}$ à $U^* \Phi U$ avec le résultat :

$$\overline{U}^*\, T^*\, \Phi\, T\, \overline{U} = \overline{U}^*\, \overline{\Phi}\, \overline{U}$$

soit encore : $$\lambda_1 \overline{U}_1^2 + \lambda_2 \overline{U}_2^2 + \lambda_3 \overline{U}_3^2$$

donc : $$F = \frac{N}{2} \sum_h (\lambda_1 \overline{U}_1^2 + \lambda_2 \overline{U}_1^2 + \lambda_3 \overline{U}_3^2)$$

Si $Q_i = |\overline{U}_i|^2 \geqslant 0$, Q_i est appelé "*intensité*" du déplacement car il est égal au carré de l'amplitude du déplacement.

Il vient :

$$F = \frac{N}{2} \sum_h (\lambda_1 Q_1 + \lambda_2 Q_2 + \lambda_3 Q_3)$$

DE FONTAINE a recherché, à partir de cette relation, les possibilités d'instabilité du réseau de la solution solide β.

Si les trois valeurs propres λ_1, λ_2 et λ_3 sont positives, alors l'énergie libre d'origine élastique ne peut qu'augmenter lorsque les "*intensités*" des déplacements croissent. Le système sera stable si les trois valeurs propres sont positives pour toutes les valeurs du vecteur d'onde $\vec{k}$.

Si, par contre, une des valeurs propres λ_i est négative, l'augmentation de "*l'intensité*" Q_i peut provoquer une diminution de F. L'énergie libre élastique tend vers $-\infty$ lorsque Q_i augmente sans limite. Le système est alors instable pour la perturbation considérée $\overline{U}_i$.

La méthode utilisée par DE FONTAINE consiste à calculer, pour chaque valeur de $h = (h_1, h_2, h_3)$ contenue dans des plans de l'espace de Fourier simples comme (110) ou (113), les trois valeurs propres et les trois vecteurs propres associés à la matrice dynamique β.

Il n'a tenu compte dans son calcul que des deux constantes de force entre premiers voisins α_1 et γ_1 et des deux constantes entre seconds voisins α_2 et β_2. Les éléments de la matrice Φ qui sont les transformées de Fourier des paramètres de couplage du réseau se réduisent à :

$$\begin{aligned}\Phi_{11}(h) = {} & 8\alpha_1 (1 - \cos \pi h_1 \cos \pi h_2 \cos \pi h_3) \\ & + 2\alpha_2 (1 - \cos 2\pi h_1) \\ & + 2\beta_2 (2 - \cos 2\pi h_2 - \cos 2\pi h_3)\end{aligned}$$

et

$$\Phi_{12}(h) = 8\gamma_1 \sin \pi h_1 \sin \pi h_2 \cos \pi h_3$$

Il a testé un grand nombre de combinaisons des valeurs des quatre constantes de force retenues et il a remarqué que la combinaison particulière $\alpha_1 = \alpha_2 = \gamma_1 = -\beta_2 = 1$ donnait des résultats intéressants. Les valeurs propres

négatives qui indiquent une possibilité d'instabilité sont alors groupées en des zones bien définies des deux plans (110) et (113) de l'espace de Fourier, comme en témoignent les deux *figures 88 b et 89 b*. Les maxima d'instabilité correspondent aux valeurs propres les plus négatives et sont approximativement situés aux tiers des directions <112>. On note l'étonnante similitude qui existe entre ces deux figures et certains clichés de diffraction électronique d'alliages trempés dans l'eau depuis le domaine β *(figures 88 a et 89 a)*. Les lignes de diffusion sont situées sensiblement aux mêmes endroits que les instabilités d'origine élastique et leur intensité est d'autant plus importante que l'instabilité a tendance à être grande. Les maxima d'intensité diffusée, localisés aux endroits où se trouvent les réflexions de la phase oméga athermique, sont liés aux régions d'instabilité maximale et les vecteurs propres associés à ces régions correspondent à des modes de vibration longitudinaux 2/3 [111] ou transversaux 1/3 [112]. Ces vecteurs propres sont représentés sur la *figure 90* par de petites flèches. Cristallo-

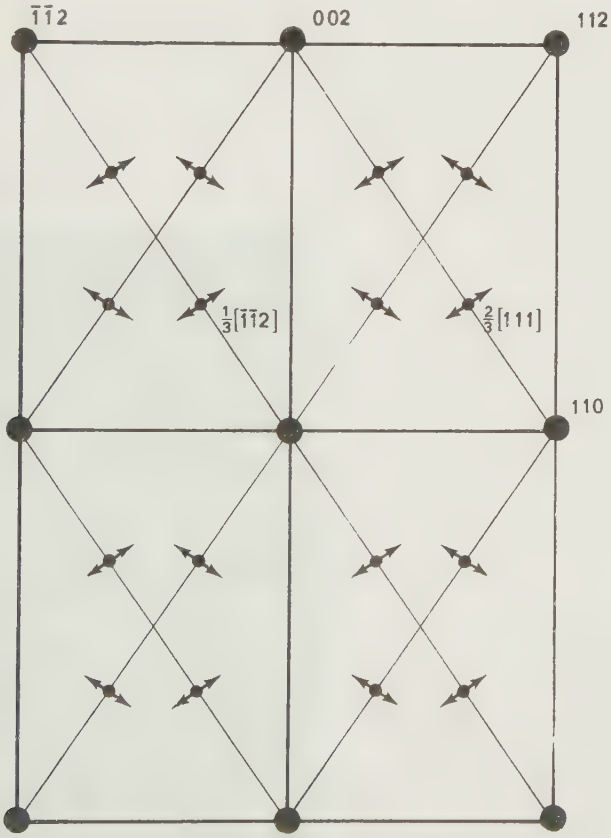
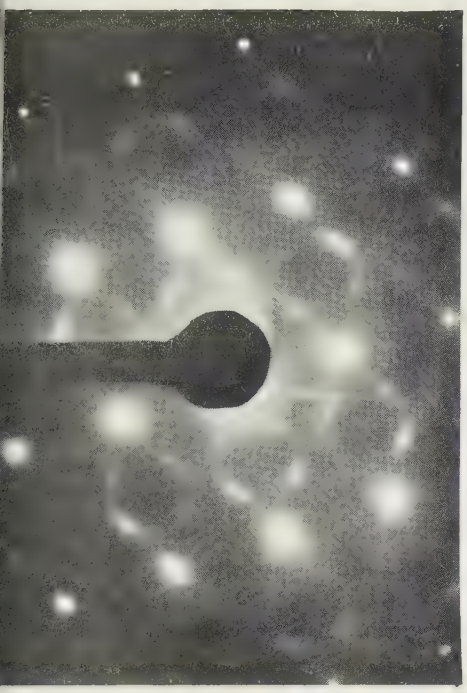


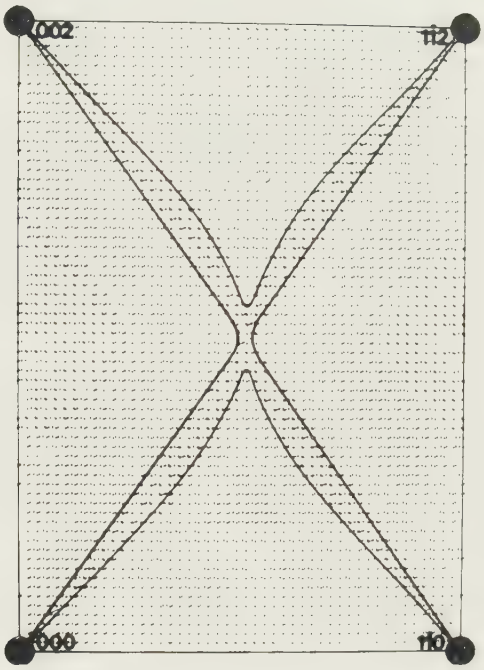
Figure 90

Plan (110) de l'espace Fourier. Positions des vecteurs propres associés aux maxima d'instabilité (d'après DE FONTAINE).

Zones d'instabilité élastique dans l'espace de Fourier



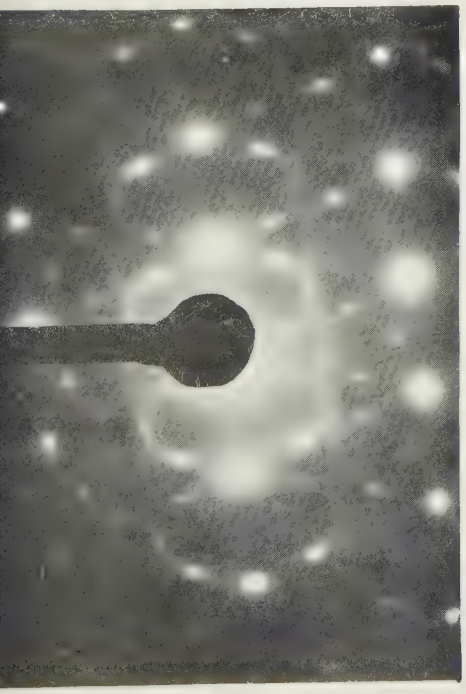
(a)



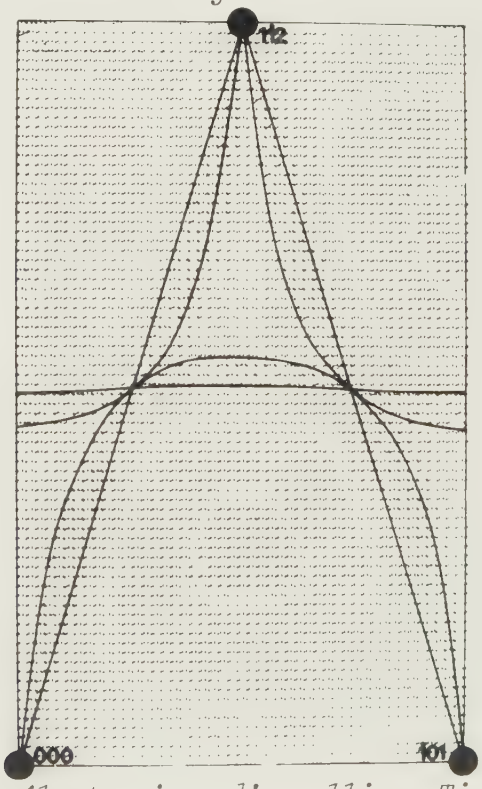
(b)

s 88 a et b : *a) Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage Ti-10% Fe trempé dans l'eau depuis 900°C. Zone de Laüe [110].*

b) Zones d'instabilité élastique, dans un plan (110) de l'espace Fourier. Les valeurs propres négatives sont situées à l'intérieur du domaine limité par les traits gras.



(a)



(b)

s 89 a et b : *a) Cliché de microdiffraction électronique d'un alliage Ti-8% Fe trempé dans l'eau depuis 900°C. Zone de Laüe [113].*

b) Zones d'instabilité mécanique dans un plan (113) de l'espace Fourier.

graphiquement, les deux modes de vibrations sont identiques. Il est cependant plus simple de considérer la vibration longitudinale 2/3 [111] que la vibration transversale.

Les modes de vibration qui résultent de la formation dans le réseau des maxima d'instabilité vont avoir tendance à provoquer la transformation $\beta \rightarrow \omega$ puisque l'on a vu que cette dernière pouvait se faire à l'aide d'une onde de déplacement sinusoïdale 2/3 [111].

L'interprétation initiale de DE FONTAINE présente deux défauts :

- la transformation $\beta \rightarrow \omega$ doit se produire brutalement dans tout le cristal dès que les constantes de force atteignent les valeurs $\alpha_1 = \alpha_2 = \gamma_1 = - \beta_2 = 1$,

- les relations d'ondes longues (réduites, car on ne considère que quatre constantes de force)

$$2\alpha_1 + 2\alpha_2 = a\, C_{11}$$

$$2\alpha_1 + 2\beta_2 = a\, C_{44}$$

$$2\,(\alpha_1 - \gamma_1) + \alpha_2 + \beta_2 = a\,(C_{11} - C_{12})/2 = a\, C'$$

entraînent une annulation difficilement interprétable des constantes élastiques C_{44} et C'.

Pour éviter ces défauts, on remplace la notion d'instabilité du réseau par la notion de métastabilité. Cette distinction permet de mieux rendre compte de la réalité, surtout en ce qui concerne la morphologie des particules car, nous avons constaté expérimentalement que la transformation ne se fait pas brutalement dans tout le cristal mais à partir de germes dispersés dans la matrice, ce qui implique l'existence d'une barrière de potentiel.

Supposons qu'à une température et une composition déterminées la phase oméga soit plus stable que la phase β ; son énergie libre est inférieure et le passage $\beta \rightarrow \omega$ ne peut se faire que par le franchissement d'une barrière de potentiel ΔG^*. Ce passage peut s'effectuer à l'aide de l'onde de déplacement de vecteur d'onde 2/3 [111]. Si son amplitude A est nulle, la phase β est

stable, si elle vaut C_ω, la structure ω est stable. On peut donc tracer la courbe d'énergie libre ΔG en fonction de l'amplitude A de l'onde de déplacement *(figure 91)*.

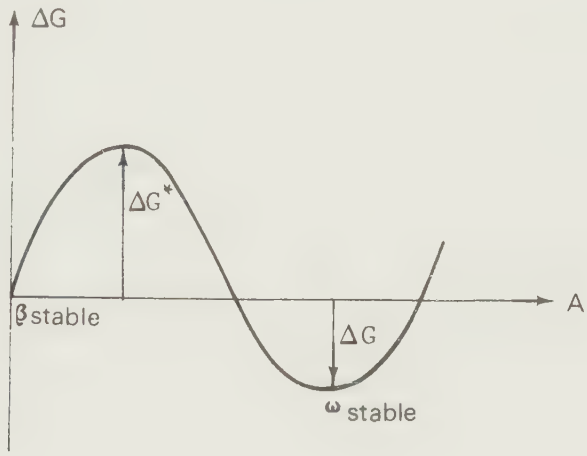


Figure 91 : *Courbe d'énergie libre en fonction de l'amplitude A de l'onde de déplacement longitudinale 2/3 [111].*

La transformation se fera d'autant plus aisément que la barrière de potentiel sera facile à franchir. La théorie harmonique prévoit que l'énergie élastique des ondes de déplacement est proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde mais ne permet pas de connaître la hauteur de la barrière de potentiel qui lui correspond.

DE FONTAINE suppose que les courbes d'énergie libre élastique ont la même courbure à l'origine. En conséquence, dans l'espace de Fourier, les zones de valeurs propres les plus faibles correspondent aussi aux zones où la barrière de potentiel est la plus faible, comme le montre la *figure 92*. On ne se limite plus comme précédemment aux seules valeurs propres négatives.

Les métastabilités d'origine élastique ainsi obtenues sont situées, pour certaines combinaisons particulières des constantes de force, aux fonds de "*vallées*" de formes droites ou circulaires, donc d'aspects très proches de ceux des lignes de diffusion des clichés de diffraction (33).

Nous avons appliqué la théorie de DE FONTAINE à l'alliage zirconium-

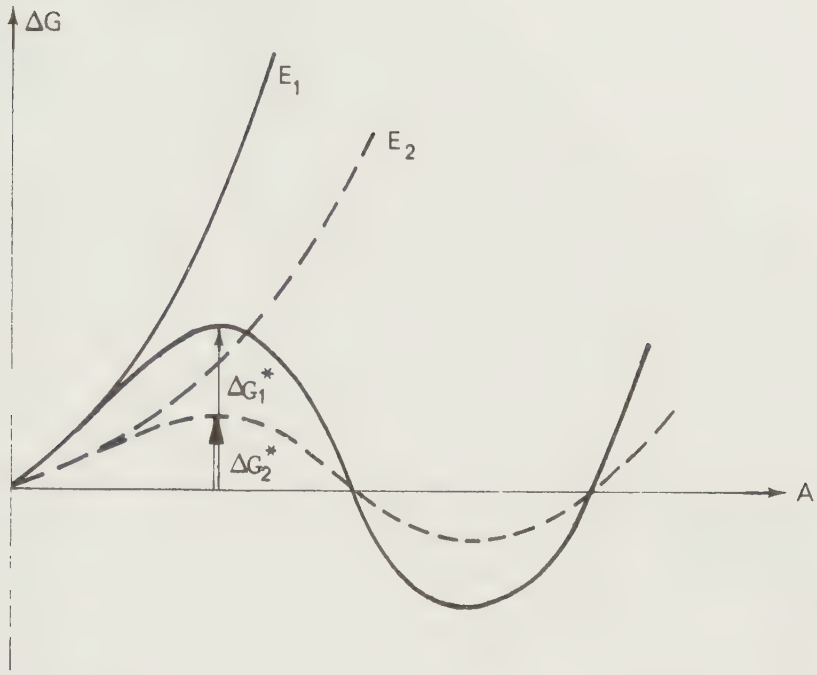


Figure 92 : *Relation entre l'énergie libre élastique et la hauteur de la barrière de potentiel.*

niobium contenant 20 % de niobium en utilisant les mesures de constantes élastiques publiées par GOASDOUE (34).

Ces mesures ont été effectuées par propagation d'ultra-sons dans un domaine de température très étendu, couvrant en particulier celui de la formation de la phase ω athermique. Ces résultats sont présentés *figure 93*.

Bien que nous n'ayons aucun moyen pour déterminer les constantes de forces α_1, α_2, β_2 et γ_1 à chaque température, nous pouvons cependant veiller à ce que ces constantes soient compatibles avec les constantes élastiques de GOASDOUE en utilisant les relations *"d'ondes longues"*.

Dans ces conditions, nous pouvons suivre l'évolution de l'instabilité élastique de la phase β soumise à une diminution de température.

A la température de 300°K, les courbes ne suivent plus les droites pointillées qui correspondent au comportement normal prévu par la théorie harmonique mais présentent des déviations attribuées à l'existence de la

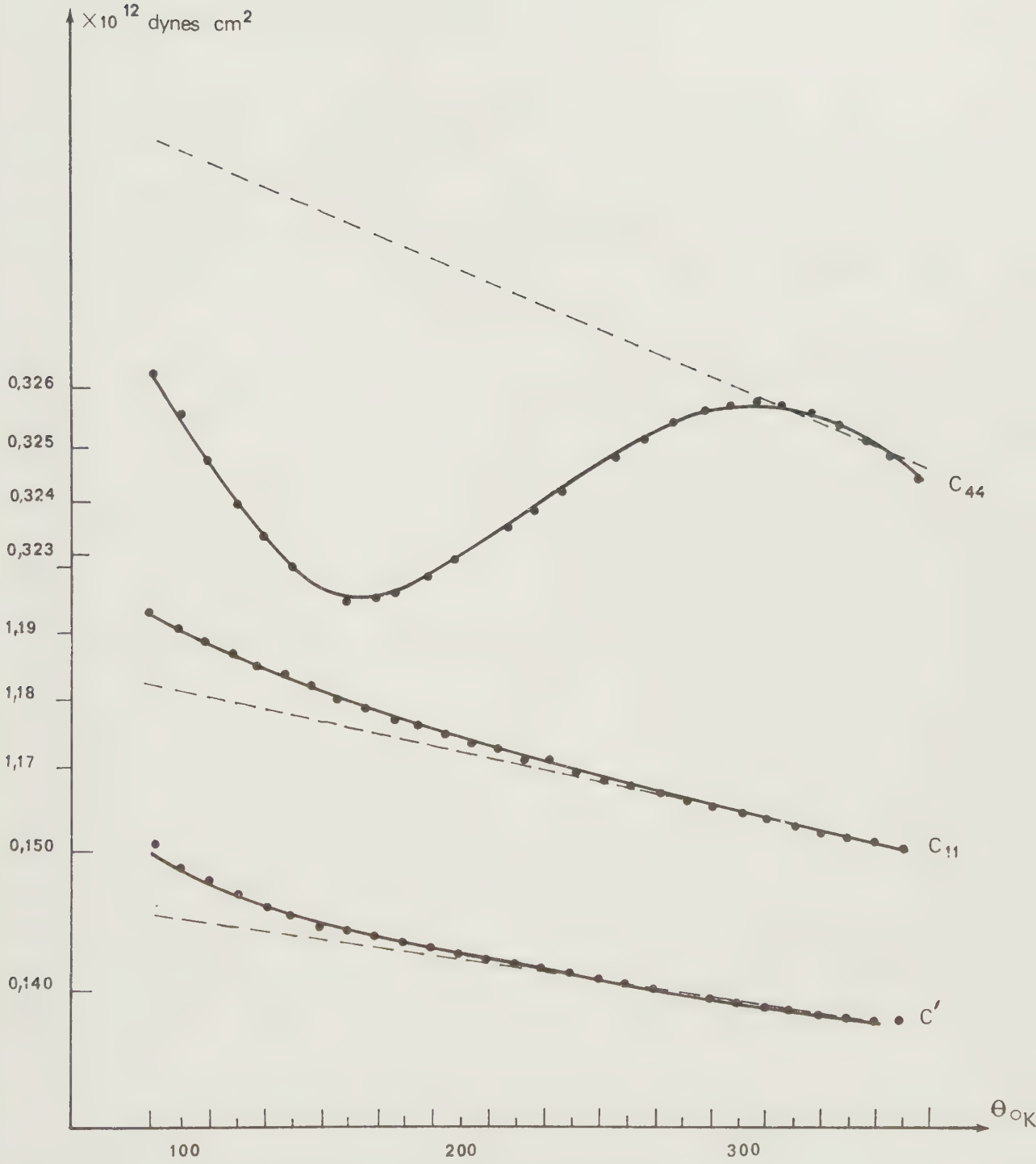


Figure 93 : *Variations des constantes élastiques de l'alliage Zr - 20% Nb avec la température (d'après GOASDOUE).*

phase oméga athermique. La déviation négative importante de C_{44} va dans le sens correspondant au modèle d'instabilité de DE FONTAINE (annulation de C_{44}) mais il n'en est pas de même pour C'.

La méthode que nous avons utilisée consiste à calculer, pour un plan particulier de l'espace de Fourier, les trois valeurs propres associées à la matrice dynamique Φ. La valeur propre la plus faible est réportée sur un schéma de plan considéré. Pour mieux faire apparaître les régions de métastabilité, nous avons tracé les lignes d'égale valeur propre de la même façon que l'on trace sur une carte les lignes de niveau.

A 320°K, les constantes C_{44}, C_{11} et C' ne présentent pas encore de comportement anormal et les relations d'ondes longues permettent d'écrire :

$$2\alpha_1 + 2\alpha_2 = a \times C_{11} = 3{,}3 \,.\, 10^{-8} \times 1{,}163 \,.\, 10^{-12} = 3{,}82 \times 10^{-20}$$

$$2\alpha_1 + 2\beta_2 = a \times C_{44} = 3{,}3 \,.\, 10^{-8} \times 0{,}326 \,.\, 10^{-12} = 1{,}07 \times 10^{-20}$$

$$2(\alpha_1 - \gamma_1) + \alpha_2 + \beta_2 = a \times C' = 3{,}3 \,.\, 10^{-8} \times 0{,}138 \,.\, 10^{-12} = 0{,}45 \times 10^{-20}$$

Soit, à un facteur multiplicatif près :

$$2\alpha_1 + 2\alpha_2 = 3{,}82 \qquad [1]$$

$$2\alpha_1 + 2\beta_2 = 1{,}07 \qquad [2]$$

$$2\,(\alpha_1 - \gamma_1) + \alpha_2 + \beta_2 = 0{,}45 \qquad [3]$$

Comment choisir les constantes de force α_1, α_2, β_2 et γ_1 ?

Les équations [1] [2] et [3] sont vérifiées par une infinité de combinaisons de valeurs des quatre constantes de force. On choisit donc α_1 de façon arbitraire et l'on tire α_2 de l'équation [1] et β_2 et γ_1 des deux autres équations.

Nous avons testé un grand nombre de solutions possibles. Nous présentons *figures 94, 95, 96* les résultats pour des plans de l'espace de Fourier (110) et (113) obtenus à partir de trois d'entre elles.

Ce sont :

Combinaison 1 *(figures 94 a et b)*

$\alpha_1 = 1$

$\alpha_2 = 0,92$

$\beta_2 = -0,46$

$\gamma_1 = 1$

Combinaison 2 *(figures 95 a et b)*

$\alpha_1 = 1,82$

$\alpha_2 = 0,10$

$\beta_2 = -1,28$

$\gamma_1 = 1$

Combinaison 3 *(figures 96 a et b)*

$\alpha_1 = 0,10$

$\alpha_2 = 1,82$

$\beta_2 = 0,43$

$\gamma_1 = 1$

Les constantes de force qui appartiennent à la combinaison 1 donnent des résultats acceptables. Les minima de stabilité élastique sont placés aux fonds de vallées dont l'apparence est proche de celle des lignes de diffusion observée sur les clichés de diffraction expérimentaux. Les résultats, qui restent identiques tant que les valeurs des deux constantes α_1 et α_2 sont proches l'une de l'autre, peuvent être améliorés si β_2 est rendue plus négative et tend vers - 1. Mais alors, la relation $2\alpha_1 + 2\beta_2 = 1,07$ n'est plus vérifiée et la solution n'est plus compatible avec les données expérimentales de GOASDOUE.

Par contre, les constantes de force qui appartiennent aux combinaisons 2 et 3 donnent des résultats très médiocres. Les minima de stabilité sont disposés en des endroits qui n'ont plus qu'un rapport très lointain avec la disposition des lignes de diffusion.

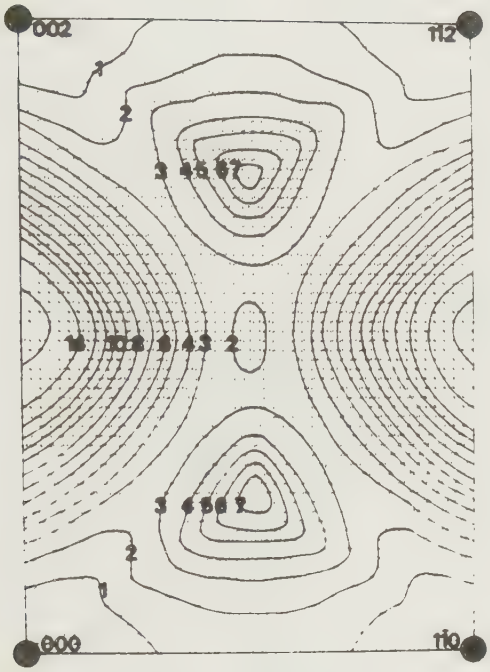


Figure 94 (a) : *Plan (110)*

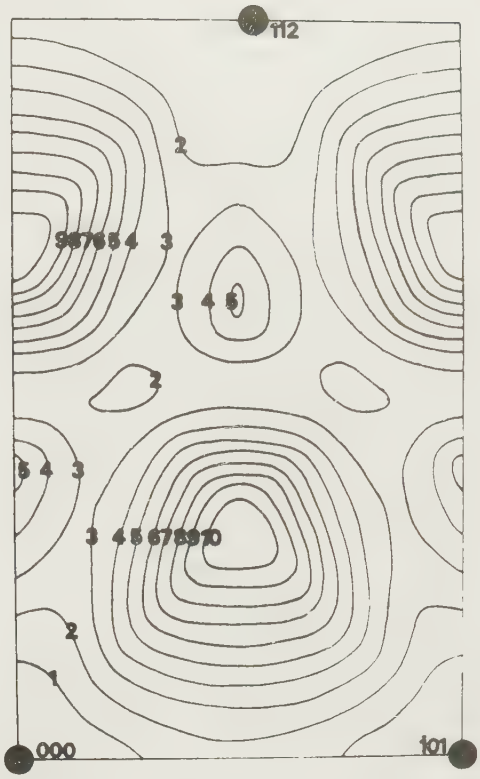


Figure 94 (b) : *Plan (113)*

$\alpha_1 = 1 \qquad \alpha_2 = 0,92 \qquad \beta_2 = -0,46 \qquad \gamma_1 = 1$

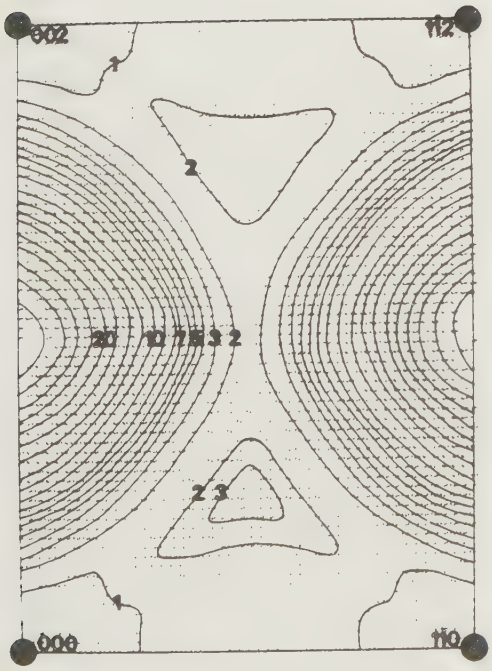


Figure 95 (a) : *Plan (110)*

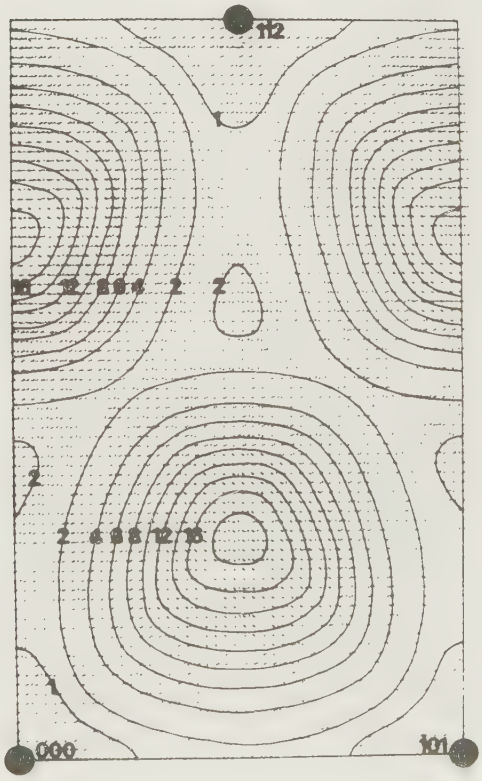


Figure 95 (b) : *Plan (113)*

$\alpha_1 = 1,82 \qquad \alpha_2 = 0,10 \qquad \beta_2 = -1,28 \qquad \gamma_1 = 1$

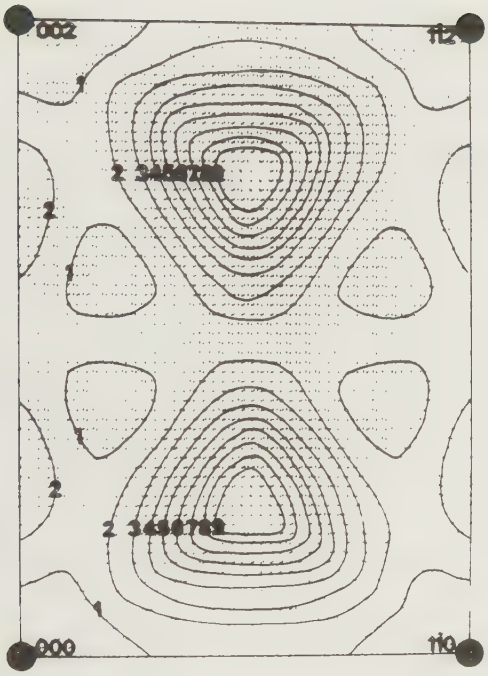


Figure 96 (a) : *Plan (110)*

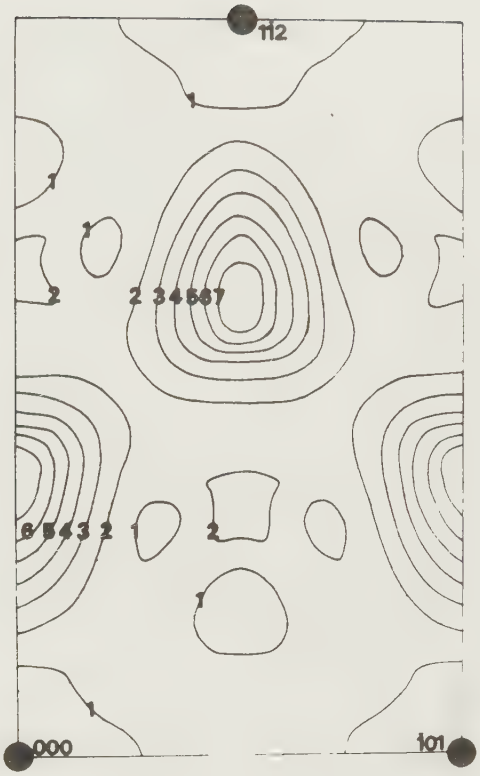


Figure 96 (b) : *Plan (113)*

$\alpha_1 = 0,10 \qquad \alpha_2 = 1,32 \qquad \beta_2 = 0,43 \qquad \gamma_1 = 1$

Figures 94 - 95 - 96 : *Lignes d'égales valeurs propres des plans (110) et (113) de l'espace de Fourier. Les constantes de force α_1, α_2, β_2 et γ_1 sont compatibles avec les constantes élastiques C_{11}, C_{44} et C' mesurées à 320°K par GOASDOUE sur un alliage Zr-20% Nb.*

Quels sont les effets d'un abaissement de température sur la répartition et la forme des instabilités mécaniques dans l'espace de Fourier ?

En choisissant la nouvelle température 270°K, les constantes élastiques C_{11} et surtout C' n'ont plus le comportement normal prévu par la théorie harmonique. On relève sur les courbes expérimentales :

$$C_{11} = 1,168 \cdot 10^{-12} \text{ dynes/cm}^2$$
$$C_{44} = 0,325 \cdot 10^{-12} \text{ dynes/cm}^2$$
$$C' = 0,140 \cdot 10^{-12} \text{ dynes/cm}^2$$

Les variations, par rapport à la température précédente, sont minimes et ne pourront affecter les constantes de force α_1, α_2, β_2 et γ_1 que de façon très modérée.

Ainsi, il est probable qu'à 270°K α_1 et α_2 n'ont pas changé puisque la valeur de C_{11} n'a pas subi de modification sensible. Seule, la très légère baisse de C_{44} a dû entraîner une diminution de β_2 qui devient plus négative. Les constantes gardent, à peu de choses près, les valeurs qu'elles avaient à 320°K et qui présentaient le meilleur accord avec la réalité lorsqu'elles appartenaient à la combinaison 1 .

Aux environs de 160°K, la constante élastique C_{44} atteint sa plus faible valeur. C_{11} et C' ont très peu varié par rapport à 270°K et 320°K. Il doit en résulter une nouvelle diminution faible de β_2.

Or, nous l'avons vérifié, ces variations sont beaucoup trop faibles et insuffisantes pour modifier l'aspect des plans (110) ou (113) de l'espace de Fourier.

On ne peut donc interpréter de façon correcte les changements d'aspect des lignes de diffusion au cours du refroidissement si l'on utilise des constantes de force déduites des constantes élastiques. Les variations des constantes de force (microscopiques) et des constantes élastiques (macroscopiques) avec la température ne sont probablement pas liées. Localement, aux endroits où les particules de phase oméga se forment dans la solution solide β,

les constantes de force doivent varier de façon importante avec la température ou la composition alors que les constantes élastiques sont peu affectées.

L'application par DE FONTAINE de la théorie microscopique (limitée à l'approximation harmonique) à la transformation $\beta \rightarrow \omega$ athermique a donné des résultats très importants. Elle a permis :

- d'expliquer l'origine des lignes de diffusion,
- de tracer, à l'aide de calculs de simulation, des clichés de diffusion théorique parfaitement compatibles avec les clichés expérimentaux,
- de montrer que la transformation $\beta \rightarrow \omega$ athermique peut être obtenue à l'aide d'une onde de déplacement longitudinale 2/3 [111].

Dans son modèle, DE FONTAINE ne tient pas compte d'éventuelles fluctuations locales de composition. Or, ces fluctuations doivent exister car les expériences de diffusion des rayons X ont montré une tendance à l'ordre à courte distance dans la phase β. Il serait intéressant d'introduire ce nouveau paramètre dans la théorie.

Récemment, une théorie anharmonique a été proposée par COOK (35).

IV.1.2 - MECANISME DE TRANSFORMATION $\beta \rightarrow \omega$ ATHERMIQUE

La transformation

- se fait par refroidissement rapide de la phase β et n'est pas supprimée par des vitesses de refroidissement très élevées,
- n'a lieu que dans un domaine de composition limité et bien défini,
- se produit en-dessous d'une température de transition T_ω,
- est parfaitement réversible.

Ce sont les caractéristiques d'une transformation martensitique thermoélastique. Un mécanisme de transformation a été envisagé par HATT et ROBERT (24) Il fait intervenir dans la phase β des glissements de plans de type {112} dont la séquence d'empilement, qui apparaît clairement à partir du plan $(1\bar{1}0)$ sché-

matisé *figure 97*, est ABCDEFABCDEFAB ....

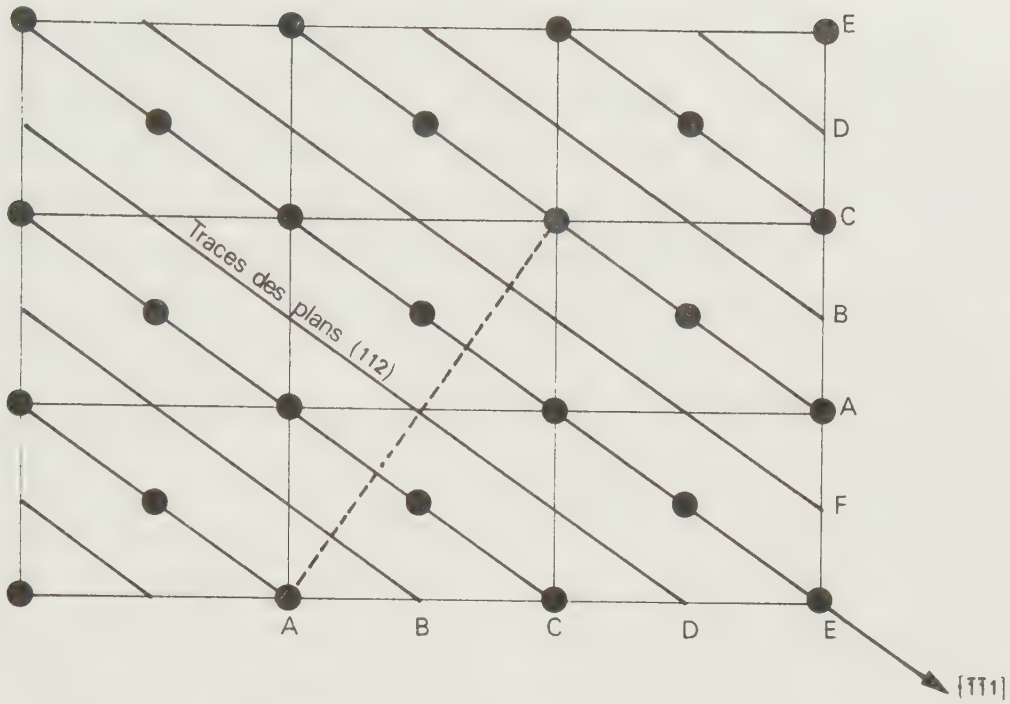


Figure 97 : *Positions des atomes dans le plan (1$\bar{1}$0) de la phase β. La séquence d'empilement des plans (112) apparaît clairement.*

Les plans B et E et C et F sont respectivement soumis à des glissements g et - g dirigés suivant $[\bar{1}\bar{1}1]_\beta$. Les plans A et D ne sont pas modifiés et la composante de glissement g vaut $\frac{\sqrt{3}}{12}\, a_\beta$.

Mais la morphologie de la phase oméga athermique est fort différente de celle des phases martensitiques. Elle est probablement formée de petites particules cubiques ou ellipsoïdales dont les dimensions sont de l'ordre de quelques Å ou peut-être, comme le prétend SASS (36), de rangées constituées d'un petit nombre de particules équiaxes régulièrement espacées. Les particules qui semblent dispersées dans la matrice β sont certainement issues d'une nucléation homogène et non pas hétérogène. De plus, au-dessus de la température de transition T_ω, la phase β est déjà soumise à des modifications structurales très importantes dont la manifestation la plus évidente est la présence sur les clichés de diffraction électronique de lignes de diffusion très intenses.

La transformation $\beta \rightarrow \omega$ athermique n'est donc pas une transformation martensitique au vrai sens du terme. Elle fait cependant partie de la classe des transformations par déplacements car elle n'est pas gouvernée par un mécanisme diffusionnel. Les déplacements envisagés se font très rapidement et se traduisent par des mouvements concertés de plusieurs atomes sur des distances qui peuvent être importantes et du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. L'existence de ces déplacements au cours de la transition $\beta \rightarrow \omega$ athermique est certaine. Ce sont eux qui, au-dessus de T_ω, provoquent la formation dans le réseau réciproque de la phase β des octaèdres et des sphères d'intensité diffusée. L'analyse des lignes de diffusion montre que les rangées de densité atomique maximale de la phase β, c'est-à-dire les rangées <111>, subissent des déplacements selon les directions <111> et créent ainsi un désordre linéaire dans le réseau. Si plusieurs rangées voisines sont soumises à des déplacements concertés, ce sont alors les positions de plans entiers de type {111} qui sont modifiées et la séquence d'empilement ABCABC ... de la phase β parfaite a tendance à devenir ADADAD ... c'est-à-dire celle des plans (0001) de la phase oméga athermique

Ce modèle de passage $\beta \rightarrow \omega$ athermique est très précieux ; il représente les phénomènes de façon plus simple que le modèle de HATT et ROBERTS mais surtout, il permet de faire le lien avec les ondes de déplacement responsables de la transformation. Il montre que la transformation peut être réalisée en soumettant les plans {111} à une onde de déplacement sinusoïdale 2/3 [111].

Cette onde de déplacement :

- a été prévue de façon théorique par DE FONTAINE à partir d'une étude des instabilités d'origine élastique dans le réseau β,

- existe probablement puisque l'on a trouvé dans l'alliage Zr-20% Nb des phonons de longueur d'onde très voisine.

Les déplacements des plans (111) :

- dépendent de l'amplitude de l'onde de déplacement 2/3 [111]. En effet, si l'amplitude est nulle, β n'est pas modifiée et si elle vaut $\frac{\sqrt{3}}{12} a_\beta$, on obtient

la structure oméga parfaite caractérisée par l'union des plans B et C en un plan unique D,

- ne peuvent se faire que par le franchissement d'une barrière de potentiel dont la hauteur exerce une influence sur la durée de vie du déplacement.

DE FONTAINE (37), par analogie avec les transformations ordre-désordre, applique la notion d'ordre à grande et à courte distance non pas à des atomes mais aux plans de type (111) et à leurs déplacements. Il suppose qu'à température égale ou inférieure à T_ω, les ondes de déplacement sinusoïdales 2/3 [111] ont modifié la séquence d'empilement des plans (111) sur des distances qui sont grandes par rapport à la longueur d'onde. Un petit domaine oméga est ainsi créé et donne en diffraction des électrons des taches de réflexion sélective nettes, ainsi qu'une très légère intensité diffusée due à la faible taille du domaine et au nombre relativement élevé d'atomes qui, à l'interface domaine-matrice, est situé dans des régions déformées. Les atomes n'occupent plus des positions idéales et provoquent une diffusion des électrons.
DE FONTAINE appelle ce type de transformation, transformation par déplacement ordonné à grande distance.

Au-dessus de la température T_ω, la phase β subit des changements notables. Les ondes de déplacement 2/3 [111] existent déjà et l'on peut supposer que les courbes d'énergie libre en fonction de l'amplitude de l'onde ont l'allure schématisée *figure 98*.

Les puits de potentiel ne correspondent plus à l'amplitude qui réalise le passage parfait $\beta \rightarrow \omega$, donc, les plans (111) ne se joignent plus parfaitement lorsqu'ils sont soumis à l'onde de déplacement *(figure 99)*. On obtient aux fonds des puits des états qui sont métastables par rapport à β. Lorsque la température s'élève, le caractère métastable augmente et les courbes d'énergie libre finissent par ne plus présenter de puits de potentiel.

Les déplacements ont lieu, mais ils sont très limités dans l'espace ; la transformation s'effectue alors par déplacement ordonné à courte distance. Les rangées atomiques <111> vibrent et se déplacent sous l'action des ondes

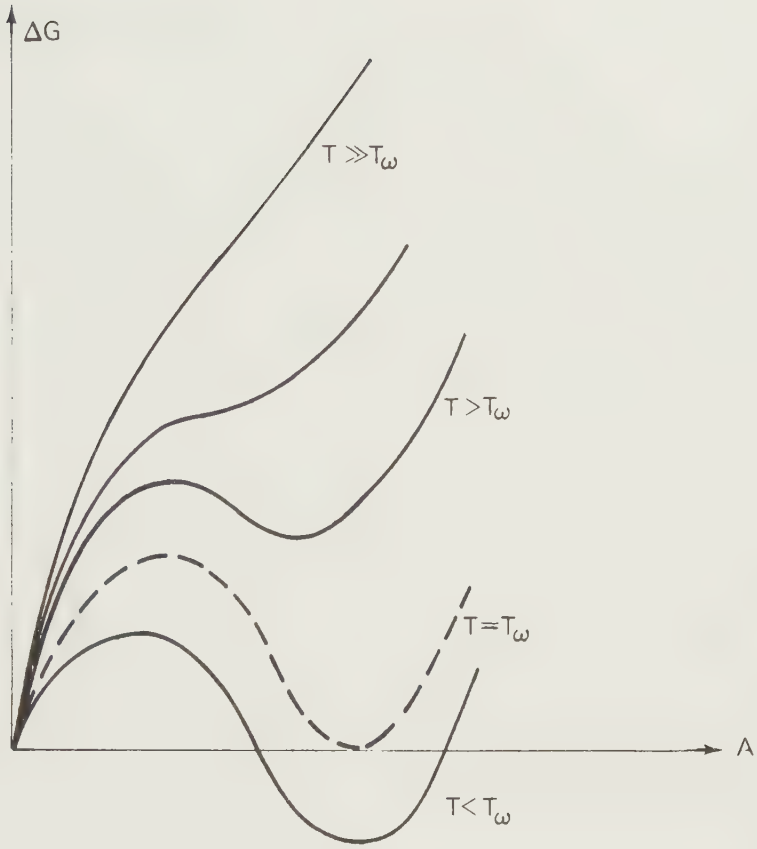


Figure 98 : *Courbes d'énergie libre ΔG en fonction de l'amplitude A de l'onde de déplacement longitudinal 2/3 [111]. Les courbes sont tracées pour différentes températures.*

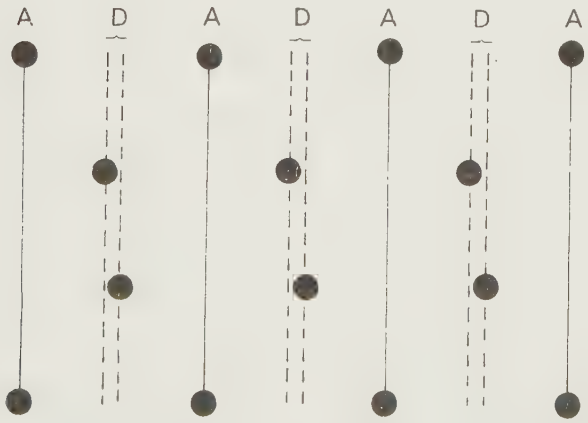


Figure 99 : *Séquence d'empilement des plans $(111)_\beta$. Les plans B et C ne sont pas parfaitement confondus.*

de façon absolument indépendante et créent, dans le réseau direct, un désordre linéaire et, dans le réseau réciproque, des plans d'intensité diffusée $\{111\}^*$. Il n'y a aucune corrélation entre les déplacements de rangées voisines ; par contre, il peut y avoir enchevêtrement et interférences entre rangées déplacées selon les quatre directions différentes <111>. Ce couplage des modes de vibration des rangées atomiques est responsable, selon DE FONTAINE, de la modification de l'aspect des lignes de diffusion et du passage octaèdres d'intensité diffusée (couplage nul) → sphères d'intensité diffusée (couplage important).

Il propose l'explication générale suivante : si deux processus indépendants sont représentés par deux droites concourantes, le processus couplé sera représenté par une hyperbole dont les deux droites seront les asymptotes. Dans le cas présent, il suffit d'étendre le raisonnement à quatre processus. Le couplage serait également responsable des légers déplacements de taches de diffraction observés sur certains clichés expérimentaux *(figure 69 a)* car, lorsqu'il devient important, les sphères d'intensité peuvent avoir tendance à quitter leurs asymptotes [111].

La transformation $\beta \rightarrow \omega$ athermique est donc une transformation par déplacement. Elle se fait par mouvements concertés de plans {111} sous l'action d'ondes de déplacement qui sont des phonons de vecteur d'onde 2/3 [111], présents dans le réseau de la phase β dès que la température est suffisamment basse et proche de T_ω. La théorie harmonique développée par DE FONTAINE a permis de prévoir l'existence de ces ondes de déplacement et, récemment, on a mis en évidence, par diffusion des neutrons, les phonons 2/3 [111]. Au-dessus de la température de transformation, la phase β subit des modifications structurales importantes et préliminaires à la véritable transformation. Elle est le siège d'un désordre linéaire causé par les déplacements non corrélatifs de rangées atomiques entières [111].

Il s'agit d'une transformation unique, puisque ses caractéristiques sont différentes de celles des autres transformations connues et qu'il a fallu développer spécialement de nouvelles théories. Beaucoup de points sont actuellement interprétés, cependant, la morphologie exacte de la phase oméga athermique n'est pas encore, à notre avis, complètement élucidée.

IV.2 - LA PHASE OMEGA ISOTHERMIQUE (ω_R)

La phase oméga isothermique ω_R est obtenue par vieillissement d'alliages préalablement refroidis depuis le domaine β. Sa formation n'est pas fortement influencée par la structure de l'alliage après ce refroidissement. Nous avons, en effet, observé ω isothermique aussi bien à partir de structures constituées de phases β et ω athermique qu'à partir des mélanges β + martensites ou β + martensites + oméga.

La phase oméga isothermique se forme dans un domaine de température assez étendu, mais la cinétique de sa transformation ne devient appréciable qu'entre 350 et 450°C. Au-dessus de 450°C, les petites aiguilles du composé d'équilibre α commencent à apparaître.

Son domaine de composition n'est généralement pas identique à celui de la phase oméga athermique. Dans tous les cas, il est plus étendu et sa limite supérieure est plus importante. Contrairement à la phase oméga athermique, les compositions de la phase ω_R et de la phase β dont elle dérive sont différentes. De nombreux auteurs ont, en effet, constaté à partir de mesures fines de paramètres réticulaires qu'au cours du traitement de vieillissement, la phase oméga s'appauvrit en soluté. Elle rejette dans la matrice l'élément d'alliage jusqu'à ce qu'une composition d'équilibre, qui ne dépend ni de la composition initiale de l'alliage, ni de la température, soit atteinte. Ce sont les valeurs des compositions à cet équilibre qui sont données dans le *tableau V* . Elles sont très proches des limites inférieures de composition des phases oméga athermiques correspondantes.

Les particules de la phase oméga isothermique ont la forme d'ellipsoïdes de révolution ou la forme de petits cubes. Les ellipsoïdes ont leur grand axe dirigé selon les directions $[0001]_\omega$ et les faces des petits cubes sont parallèles aux six plans équivalents de type $\{20\bar{2}1\}$, eux-mêmes parallèles aux plans $\{100\}_\beta$. HICKMAN a montré que l'on pouvait expliquer ces variations morphologiques à partir du décalage $\Delta = \frac{1}{3}\,\frac{V_\omega - V_\beta}{V_\beta}$ qui existe entre les volumes des phases ω_R et β et dont les valeurs sont données dans le *tableau VII* (38).

(Δ peut, en fait, être considéré comme un paramètre d'écart à la cohérence).

Alliage	$\Delta = \frac{1}{3} \frac{V_\omega - V_\beta}{V_\beta}$	Morphologie
Ti-Nb	- 0,45	ellipsoïdes
Ti-Mo	+ 0,88	ellipsoïdes
Ti-Cr	+ 1,65	cubes
Ti-Fe	+ 2,85	cubes
Ti-V	+ 2,85	cubes
Ti-Mn	+ 3,01	cubes

Tableau VII : Valeurs du paramètre d'écart à la cohérence Δ et relations avec la morphologie des particules.

On constate que, tant que Δ reste faible et inférieur à 1 %, les particules ω_R sont ellipsoïdales et, dans le cas contraire, elles préfèrent adopter la forme de petits cubes. Pour de faibles valeurs de l'écart, l'influence de l'énergie superficielle est plus importante que celle de l'énergie de contrainte. La particule a tendance à minimiser l'énergie superficielle en adoptant une forme ellipsoïdale qui traduit son caractère anisotrope. Lorsque l'énergie de contrainte devient prépondérante, la phase β impose une forme cubique aux particules, car son module élastique est plus faible selon les directions {100}.

La taille des particules varie de façon importante avec la température et la durée du vieillissement. Nous avons étudié de façon quantitative cette influence en examinant des lames minces d'alliage qui ont été soumises à des traitements de vieillissement différents. La technique du fond noir de Bragg a été utilisée car elle permet d'isoler une seule des quatre familles de particules. Celles-ci *(figure 100)* apparaissent claires sur fond noir et présentent la même orientation. On se trouve donc dans les meilleures conditions pour faire des mesures de répartition de taille de particules.

Sur les micrographies électroniques ainsi obtenues, on mesure le grand axe des ellipsoïdes et on trace les histogrammes de répartition de taille des

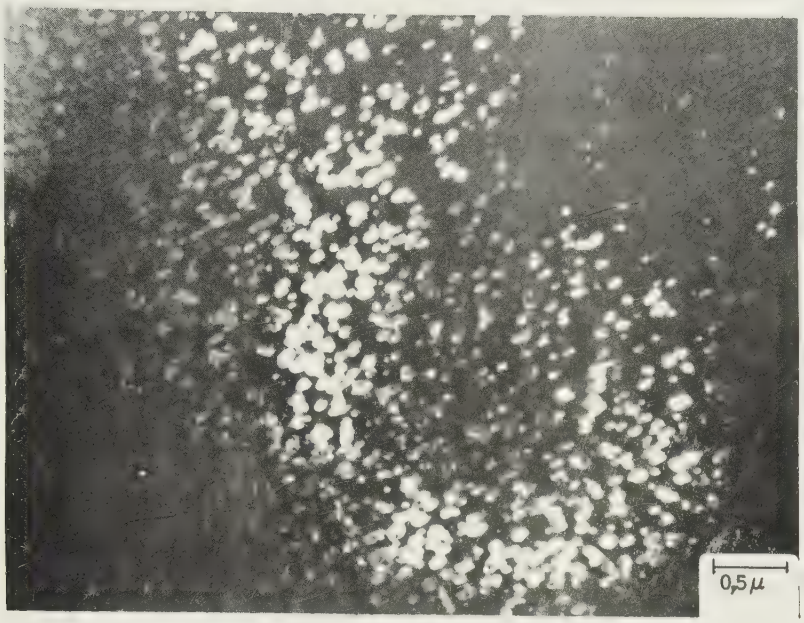


Figure 100 : *Micrographie électronique en fond noir de Bragg d'un alliage Ti-28% Nb. Présence d'une seule famille de particules oméga isothermique.*

Figure 101 : *Micrographie en fond noir de Bragg d'un alliage titane-niobium contenant 28 % de niobium et vieilli à 400°C. Influence des défauts cristallins (macles dans les cristaux de phase β) sur la répartition de taille des particules de phase oméga.*

particules, en portant en ordonnées la fréquence en % et en abscisses le rapport $g/\bar{g}$; g est le grand axe des particules et $\bar{g}$ le grand axe moyen.

Figure 102, nous présentons une série d'histogrammes de répartition de particules relative à un alliage titane-niobium contenant 28 % de niobium et vieilli à 418°C pendant 1, 2, 8 et 29 heures. On remarque, et cela est valable pour d'autres échantillons, que, tant que la durée de vieillissement reste faible - inférieure à 2 heures -, les histogrammes de répartition présentent un maximum accentué aux environs de 1 1,10 $g/\bar{g}$ et une nette coupure dans la répartition des fréquences vers 1,5 $g/\bar{g}$.

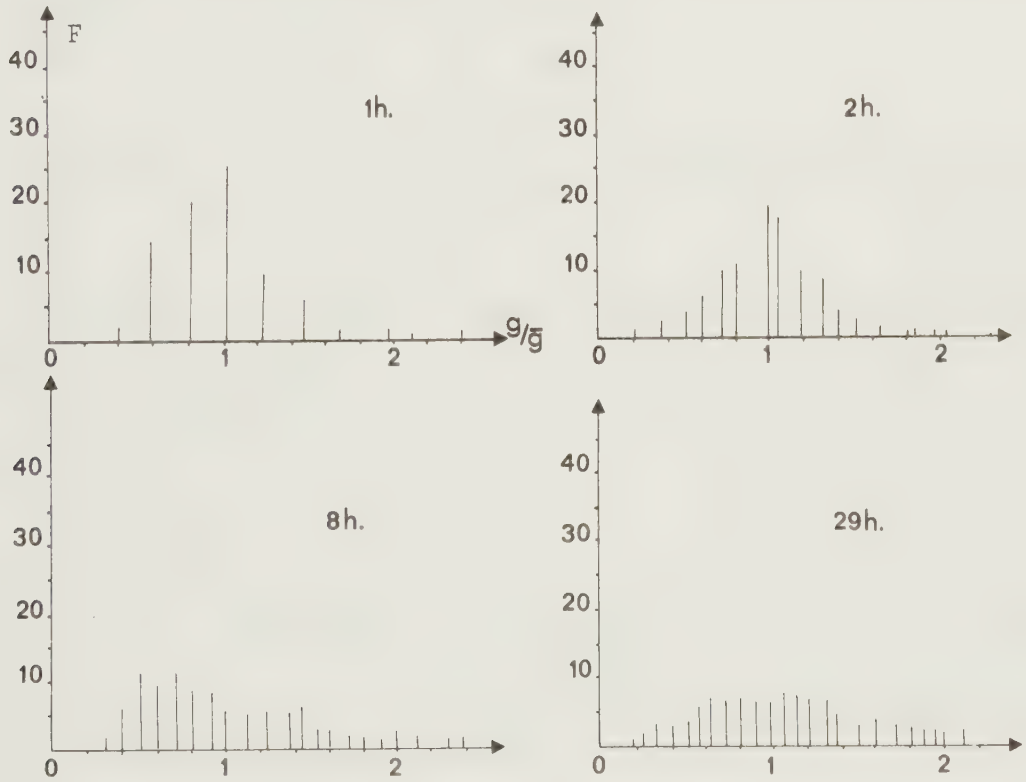


Figure 102 : *Histogrammes de répartition de taille des particules de phase oméga d'un alliage titane-niobium contenant 28 % de niobium et vieilli à 418°C pendant 1, 2, 8 et 29 heures.*

Ces caractéristiques sont des critères d'accord avec les théories dues à WAGNER,[39] LIFSHITZ et SLYOZOV[40] dans le cas où la croissance des particules est contrôlée par un mécanisme de diffusion en volume.

S'il en est ainsi, la loi de croissance des particules avec le temps est de la forme :

$$\bar{v} = kt$$

$\bar{v}$ étant le volume moyen des particules.

Les particules oméga ont la forme d'ellipsoïdes de révolution. Si l'on suppose que le rapport

$$R = \frac{\text{grand axe des ellipsoïdes}}{\text{petits axes des ellipsoïdes}}$$

est constant quelle que soit la taille de l'ellipsoïde, comme cela semble vérifié expérimentalement, on peut écrire :

$$v = k' \bar{g}^3$$

Dans ces conditions, la loi de croissance devient :

$$\bar{g} = (kt)^{1/3}$$

Cette loi est vérifiée expérimentalement sur un alliage titane-niobium contenant 28 % de niobium et vieilli à 400°C pendant des durées croissantes, car la courbe représentant log $\bar{g}$ en fonction de log t est une droite de pente 1/3 *(figure 103)*.

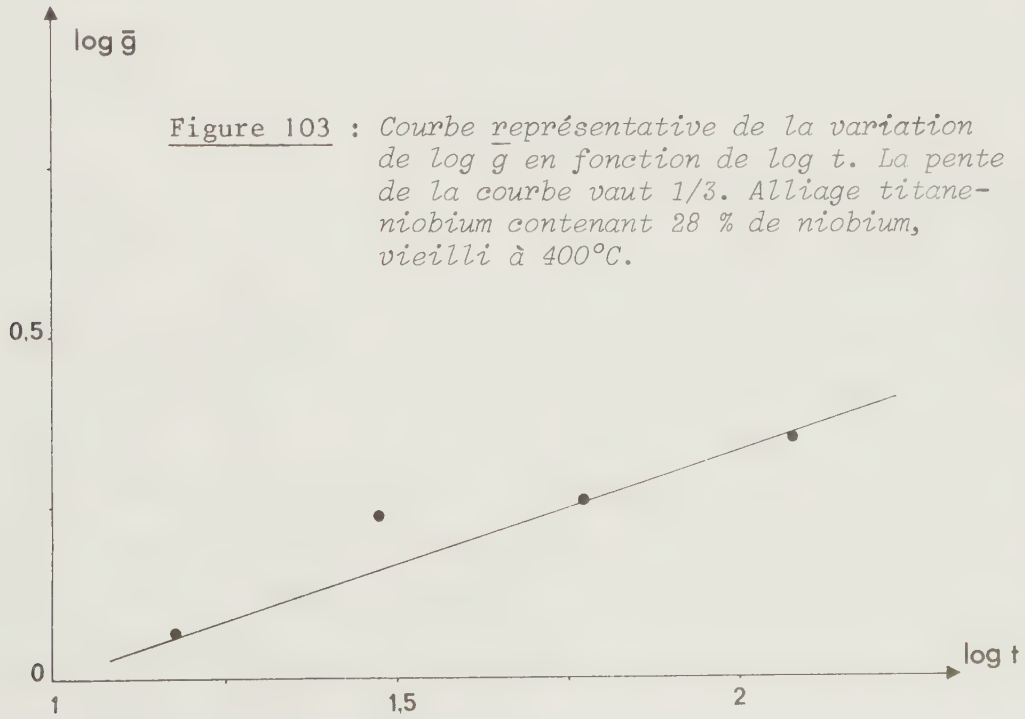


Figure 103 : *Courbe représentative de la variation de log $\bar{g}$ en fonction de log t. La pente de la courbe vaut 1/3. Alliage titane-niobium contenant 28 % de niobium, vieilli à 400°C.*

La croissance des particules est donc gouvernée par un mécanisme de diffusion en volume, du moins lorsque les durées de vieillissement restent faibles. Nous avons tracé, pour des durées de vieillissement fixes, en l'occurence deux heures, la courbe représentant les variations du grand axe moyen des particules en fonction de la température. On obtient une droite *(figure 104)* qui permet d'atteindre pour chaque température le coefficient K. Les valeurs de ce coefficient sont données dans le *tableau VIII*. Le coefficient K est lié à la valeur de l'énergie d'activation E, pour le processus de coalescence considéré, par la relation très approchée de la forme :

$$\log K = \frac{\log A}{2,3} \quad \frac{-E}{2,3\ RT}$$

Température °C	K
391	$4,9 \cdot 10^{-21}$
400	$5,9 \cdot 10^{-21}$
408	$7,3 \cdot 10^{-21}$
417	$7,9 \cdot 10^{-21}$
432	$9,6 \cdot 10^{-21}$
440	$11,8 \cdot 10^{-21}$
453	$15,4 \cdot 10^{-21}$

Tableau VIII : Valeurs du coefficient K pour différentes températures.

On peut donc déterminer E en mesurant la pente de la droite obtenue en portant log K en fonction de 1/T *(figure 105)*. Nous obtenons une valeur, proche de 21 kcal/mole, plus faible que celle qui correspond à l'énergie d'activation de la diffusion du niobium dans une matrice titane-niobium et qui, selon GIBBS, GRAHAM et TOMLIN,[41] est voisine de 40 kcal/mole. Cette énergie d'activation a été calculée à partir de coefficients de diffusion mesurés à des températures supérieures à 900°C. L'énergie d'activation dans le domaine de température qui nous intéresse, c'est-à-dire 300 à 500°C, n'est identique à l'énergie d'activation calculée à haute température que si le coefficient de diffusion varie avec la température suivant une loi d'Arrhénius.

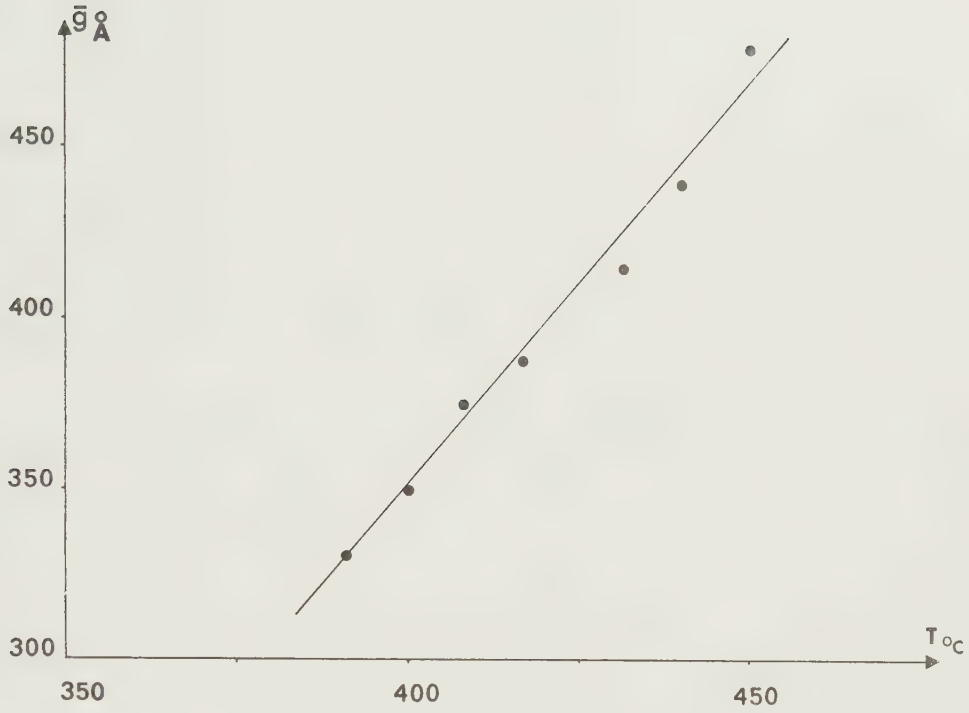


Figure 104 : *Courbe représentative de la variation de $\bar{g}$ en fonction de la température. La durée de vieillissement est de deux heures.*

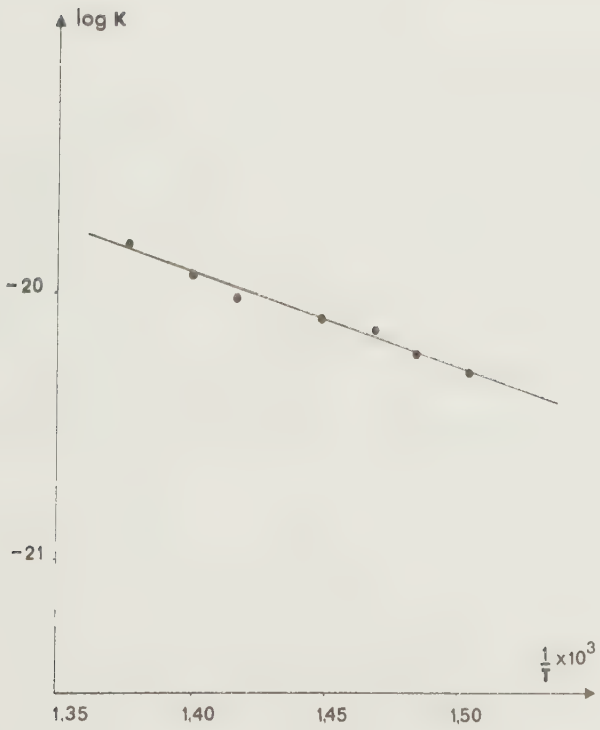


Figure 105

Détermination de l'énergie d'activation E. Courbe représentant la variation de log K avec 1/T. La pente de la droite est égale à : - E/2,3 R.

Or, les courbes $D = f(1/T)$ présentées ne sont pas droites mais s'incurvent, ce qui traduit vraisemblablement une modification du mécanisme de diffusion à l'échelle atomique. Cette courbure correspond à une diminution de l'énergie d'activation vers les basses températures, ce qui est, qualitativement, en accord avec l'énergie d'activation que nous avons déterminée. D'autre part, à ces températures, les défauts cristallins et en particulier les dislocations doivent constituer des courts-circuits de diffusion qui provoquent une diminution sensible de l'énergie d'activation.

Lorsque le temps de vieillissement augmente et dépasse deux heures, la répartition des particules ne présente plus ni maximum marqué ni coupure. On peut donc penser que, lorsque le grand axe moyen des particules devient important, la croissance des particules n'est plus régie uniquement par la diffusion en volume mais que d'autres phénomènes font intervenir les défauts cristallins.

Ainsi, par exemple, nous avons remarqué que les particules de phase oméga qui précipitent dans les parties maclées de la phase β ont pratiquement toutes la même taille, comme le montre la *figure 101*. La largeur des macles, qui est du même ordre de grandeur que le grand axe des ellipsoïdes, modifie leur croissance.

Les faits précédents nous conduisent à penser, ainsi que de nombreux auteurs, que la transformation $\beta \rightarrow \omega$ qui se fait par vieillissement est une transformation classique par germination et croissance. Le phénomène de diffusion intervient, puisque la cinétique de transformation est étroitement liée à la température et au temps et puisque l'on observe des variations de composition au cours de la transformation. Nous avons montré le rôle de la diffusion durant la coalescence des précipités. Il n'y a pas d'influence des défauts sur la germination. Celle-ci est donc homogène.

Conclusions Générales

-oOo-

Les phases oméga athermique et isothermique ont une propriété commune importante : elles possèdent la même maille de contour hexagonal, donc, les clichés de diffraction des rayons X et des électrons, ainsi que les relations d'orientation avec la phase mère β, sont quasi-identiques pour les deux phases.

Par contre, toutes les autres caractéristiques sont différentes :

- La symétrie de la maille est hexagonale pour la phase oméga isothermique et, probablement, rhomboédrique pour oméga athermique. Pour cette dernière, les deux atomes situés à l'intérieur de la maille ne sont donc pas placés sur le plan commun D. La réunion des plans de type B et C en un plan unique D, dans la séquence d'empilement ABCABC des plans {111} de la phase β, n'est pas complète.

- Oméga athermique est produite par refroidissement rapide de la phase β sous la température de transformation T_ω et oméga isothermique par un traitement thermique de vieillissement réalisé dans le domaine de température 300 à 500°C environ. La cinétique de la transformation devient trop faible lorsque la température est inférieure à 300°C et au-delà de 450°C-500°C, la précipitation de la phase stable du diagramme d'équilibre est prépondérante.

- Les domaines de composition, dans lesquels les deux phases se forment, ne sont pas identiques. Celui de la phase oméga athermique est beaucoup plus réduit que celui de la phase oméga isothermique. Les compositions chimiques sont donc différentes. L'une, oméga athermique, a la même composition que la phase β dont elle dérive et l'autre, oméga isothermique, a une composition qui varie au cours du temps et qui a tendance à évoluer vers une valeur d'équilibre qui ne dépend ni de la température ni de la teneur initiale

de l'alliage. La composition à l'équilibre serait très proche de la limite inférieure de composition de la phase oméga athermique.

- La phase oméga athermique provient d'une transformation sans diffusion qui met en jeu des déplacements corrélatifs de plans (111) de la phase β. Les déplacements sont causés par des phonons, de vecteurs d'onde égaux ou voisins de 2/3 [111]. Les modes particuliers de vibration responsables de la transition $\beta \rightarrow \omega$ existent dans la phase β dès que certaines conditions de température et de composition sont atteintes. Les précipités de phase métastable oméga isothermique proviennent d'une transformation classique par germination et croissance. Le phénomène de diffusion joue un rôle important. Nous avons, en particulier, montré son influence au cours de la coalescence des particules.

Les deux phases semblent issues de deux processus sensiblement différents. Cependant, on peut raisonnablement penser que le mécanisme de germination est identique dans les deux cas. Pour ω athermique, la germination constitue la transformation proprement dite puisqu'elle n'est suivie d'aucune modification ultérieure ; la structure est "figée" par les basses températures. Par contre, la germination de la phase oméga isothermique est immédiatement suivie par le phénomène de croissance et de coalescence gouverné par la diffusion. Le mécanisme de germination est trop fugace pour être observé expérimentalement.

Bibliographie

-oOo-

(1) P.D. FROST, W.M. PARRIS, L.L. HIRSCH, J.R. DOIG, C.M. SCHWARTZ, *Trans. A.S.M.*, 46, 231, 1056, (1954)

(2) J.C. JAMIESON, *Science*, 146, 72, (1963)

(3) W. VANDERMEULEN, A. DERUYTTERE, *Met. Trans.*, vol. 4, 1659, (1973)

(4) H. MICHEL, M. GANTOIS, *Compt. Rend.*, 267, 1283, (1968)

(5) S.L. SASS, *Acta Met.*, 17, 813, (1969)

(6) D. DE FONTAINE, *Acta Met.*, 18, 275, (1970)

(7) M.J. BLACKBURN, J.C. WILLIAMS, *Trans. A.I.M.E.*, 239, 287, (1967)

(8) J.P. MORNIROLI, M. GANTOIS, *Revue de Métallurgie*, LXX, n° 11, (1973)

(9) J.P. MORNIROLI, M. GANTOIS, *Compt. Rend.*, 275, 869, (1972)

(10) A.R. BROWN, D. CLARK, J. EASTABROOK, K.S. JEPSON, *Nature*, Londres, 201, 914, (1964)

(11) C.G. HANSON, V.G. RIVLIN, B.A. HATT, *J. Nucl. Mat.*, 12, n° 1, 83, (1964)

(12) H.A. MOREEN, *Met. Trans.*, 2, 2953, (1971)

(13) J.C. WILLIAMS, B.S. HICKMAN, *Met. Trans.*, 1, 2648, (1972)

(14) W.G. BURGERS, *Metall Wirstchaft*, 13, 785, (1934)

(15) B.A. HATT, V.G. RIVLIN, *Fulmer Research Inst. Rep.*, n° R 219/2, (1964)

(16) YU.A. BAGARIATSKIY, G.I. NOSOVA, T.V. TAGUNOVA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 122, 593, (1958)

(17) P. DUWEZ, *Trans. A.S.M.*, 45, 934, (1053)

(18) A.R.G. BROWN, K.S. JEPSON, R.W. GARDINER, *Royal Aircraft Establishment Technical Report 65060*, (1965)

(19) J.M. SILCOCK, M.H. DAVIES, H.K. HARDY, *"The mechanism of phase transformations in solids", (Inst. of Metals*, 1956), p. 93

(20) YU. A. BAGARIATSKIY, G.I. NOSOVA, T.V. TAGUNOVA, *Doklady Akad Nauk. SSSR*, 105, 1225, (1955)

(21) A.E. AUSTIN, J.R. DOIG, *Trans. A.I.M.E.*, 209, 27, (1957)

(22) J. M. SILCOCK, *Acta Met.*, 6, 481, (1958)

(23) H. YAKEL, *ORNL Report 2839*, 51, (1959)

(24) B.A. HATT, J.A. ROBERTS, *Acta Met.*, 8, 575, (1960)

(25) S.L. SASS, *ONR Report 1729*, (1972)

(26) B.S. HICKMAN, *J. Inst. Metals*, 96, 330, (1968)

(27) N.A. VANDERPUYE, A.P. MIODOWNIK, *Proc. Intl. Conf. on Titanium*, London (1968)

(28) H. MICHEL, *Thèse Nancy*, (1972)

(29) A.T. BALCERZAK, S.L. SASS, *O.N.R. Report 1584*, (1971)

(30) A. GUINIER, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, DUNOD, Paris (1964)

(31) H.E. COOK, D. DE FONTAINE, *Acta Met.*, 17, 915, (1969)

(32) M. BORN, K. HUANG, *Dynamical Theory of crystal Lattices*, Oxford University Press, (1954)

(33) D. DE FONTAINE, N.E. PATON, J.C. WILLIAMS, *Acta Met.*, 19, 1153, (1971)

(34) C. GOASDOUE, P.S. HO, S.L. SASS, *O.N.R. Report,1648,* (1971)

(35) H.E. COOK, *A paraître dans Acta Métallurgica*

(36) S.L. SASS, *Acta Met.*, 17, 813, (1969)

(37) D. DE FONTAINE, N.E. PATON, J.C. WILLIAMS, *Met. Trans.*, 4, 2701, (1973)

(38) B.S. HICKMAN, *Trans. T.M.S.-A.I.M.E.*, vol. 239, 287, (1967)

(39) C. WAGNER, *Z. Electrochem,* 65, 581, (1961)

(40) J.M. LIFSHITZ, V.V. SLYOSOV, *J. Phys. Chem. Solids,* 19, 35, (1961)

(41) G.B. GIBBS, D. GRAHAM, D.H. TOMLIN, *Phil. Mag.*, 8, 1269, (1963)

-oOo-

NOM DE L'ETUDIANT : MORNIROLI Jean Paul

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 5.6.74

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

UNIVERSITE DE NANCY I
Le Président

J.R. HELLUY